

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

SÉRIE A N° 850

N° D'ORDRE 1649

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES NATURELLES

PAR

M. Dimitrie A. OLARU

Pharmacien-Chimiste de l'Université de Bucarest

1^{re} THÈSE

**Contribution à l'étude du rôle du Manganèse
en Agriculture
Son influence sur quelques microbes du Sol**

2^e THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le *11* Juillet 1920 devant la Commission d'examen

Président : M. Gabriel BERTRAND

Examineurs } MM. L. MATRUCHOT
M. JAVILLIER

PARIS

IMPRIMERIE M. FLINIKOWSKI

216, BOULEVARD RASPAIN.

MCMXX

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

SÉRIE A N° 850

N° D'ORDRE 1649

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES NATURELLES

PAR

M. Dimitrie A. OLARU

Pharmacien-Chimiste de l'Université de Bucarest

1^{re} THÈSE

**Contribution à l'étude du rôle du Manganèse
en Agriculture**

Son influence sur quelques microbes du Sol

2^e THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le Juillet 1920 devant la Commission d'examen

Président : M. Gabriel BERTRAND
Examineurs { MM. L. MATRUCHOT
 M. JAVILLIER

PARIS

IMPRIMERIE M. FLINIKOWSKI

216, BOULEVARD RASPAIL.

MCMXX



FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen. F. HOUSSAY, *Prof.* Zoologie.

Profess. honoraires. } P. PUISEUX.
VÉLAIN
BOUSSINESQ.

Professeurs.

LIPPMANN.	Physique.
BOUTY.	Physique.
E. PICARD.	Analyse supér. et algèbre supérieure.
Y. DELAGE.	Zoologie, anatomie, physiologie comparée
GASTON BONNIER.	Botanique.
KENIGS	Mécanique physique et expérimentale.
GOURSAT	Calcul différentiel et calcul intégral.
HALLER	Chimie organique.
JOANNIS	Chimie (Enseignement P. C. N.).
JANET	Physique. —
WALLERANT	Minéralogie.
ANDOYER	Astronomie.
PAINLEVÉ	Mécanique analytique et mécan. céleste.
HAUG.	Géologie.
H. LE CHATELIER	Chimie.
GAB. BERTRAND	Chimie biologique.
M ^{me} P. CURIE.	Physique générale.
CAULLERY.	Zoologie (Evolution des êtres organisés).
C. CHABRIE	Chimie appliquée.
G. URBAIN.	Chimie.
EMILE BOREL	Phys. mathém. et Calcul des probabilités.
MARCHIS.	Aviation.
JEAN PERRIN.	Chimie physique.
G. PRUVOT.	Zoologie, anatomie, physiol. comparée.
MATRUCHOT.	Botanique.
ABRAHAM	Physique.
CARTAN	Mécanique rationnelle.
CL. GUICHARD	Géométrie supérieure.
MOLLIARD.	Physiologie végétale.
LEBESGUE.	Application de l'analyse à la géométrie.
LAPICQUE.	Physiologie.
GENTIL.	Géographie physique.
VESSIOT.	Calcul différentiel et calcul intégral.
COTTON.	Physique théorique et physique céleste.
N.	Histologie.
N.	Mathématiques générales.

Professeurs-adjoints. }

LEDUC.	Physique.
HÉROUARD	Zoologie.
LÉON BERTRAND	Géologie.
RÉMY PERRIER	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
LESPIEAU.	Chimie.
SAGNAC	Physique (Enseignement P. C. N.).
PÉREZ.	Zoologie (Evolution des êtres organisés).
RABAUD.	Biologie générale.
PORTIER.	Physiologie.
BLAISE.	Chimie organique.
PÉCHARD	Chimie (P. C. N.).

Secrétaire D. TOMBECK.

A M. le DOCTEUR E. ROUX

Membre de l'Institut et de l'Académie de Médecine
Directeur de l'Institut Pasteur

A M. GABRIEL BERTRAND

Professeur à la Faculté des Sciences
Chef de Service à l'Institut Pasteur

Hommage respectueux de reconnaissance

INTRODUCTION

Composition élémentaire de la matière vivante; méthodes analytique, mixte et synthétique. — Éléments minéraux indispensables à la végétation. — Éléments plastiques, catalytiques, antitoxiques. — Doctrines sur la nutrition des plantes, loi de restitution, loi du minimum, loi des rapports physiologiques. — Rôle des engrais, engrais catalytiques ou complémentaires.

Pour connaître les éléments nécessaires à la nutrition des êtres vivants, la Science s'est servie de l'étude de la composition chimique élémentaire des animaux et des végétaux, et aussi, depuis environ trois quarts de siècle, de l'étude physiologique des éléments trouvés.

Trois méthodes peuvent nous aider pour arriver à la connaissance des éléments constitutifs de la cellule vivante.

Pendant le dernier siècle, surtout pour les plantes, on s'est servi de la *méthode analytique*.

En analysant des espèces vivant dans des climats différents, on a trouvé une série d'éléments chimiques, les uns *communs*, dont la présence est *constante* chez tous les êtres, d'autres *variables et rares* ou en quantités minimes.

De la présence constante et en quantités plus appréciables de quelques éléments, on a conclu, au commencement, qu'il y a des éléments *indispensables* et des éléments *accidentels* ou *accessoires*. Parmi ceux-ci, plusieurs, présents à l'état de traces, avaient souvent échappé aux analyses, surtout quand les méthodes employées n'étaient pas assez sensibles.

Mais la méthode analytique ne pouvait pas établir la *quantité utile* et le *rôle* de chaque élément que l'analyse révélait.

Plus tard on s'est servi de l'observation des plantes dans des sols de composition différente, étudiant comparativement l'influence des aliments variés ajoutés.

Cette méthode appelée *mixte*, où l'on se servait du sol naturel et des aliments supplémentaires, en cases de végétation ou en pots, associait l'analyse à l'expérience. Elle a donné des indications intéressantes sur les formes assimilables et les doses utiles de chaque élément, mais elle ne pouvait pas établir quels sont les aliments complets, suffisants pour la vie des végétaux.

Pour arriver à ce dernier but on a recours à la *méthode synthétique*, inaugurée par RAULIN, en 1870, qui réalisa un *milieu chimique artificiel complexe, à composition définie*, pouvant assurer le développement d'une moisissure l'*Aspergillus niger* (*Sterigmatacystis nigra*).

Dans la composition du milieu liquide de Raulin entraient 12 éléments :

C, H, O, Az, Ph, K, Mg, S, Fe, Mn, Zn, Si.

Après Raulin, DUHAMEL, de SAUSSURE, commencèrent à cultiver les végétaux supérieurs, en solutions aqueuses, de compositions différentes, méthode d'expérimentation qui se généralisa ensuite avec SACHS, KNOP, DETMER etc...

De SAUSSURE, BOUSSINGAULT et G. VILLE, introduisirent ensuite et perfectionnèrent, en France, les cultures dans des sols artificiels (sable additionné de divers sels).

Par toutes ces méthodes, on est arrivé à 15 éléments nécessaires à la vie végétative :

Carbone	Phosphore	Potassium	Fer
Oxygène	Soufre	Sodium	Zinc
Hydrogène	Chlore	Calcium	Manganèse
Azote	Silicium	Magnésium	

Dernièrement on a ajouté à cette liste, comme indispensables au développement des végétaux, encore 4 corps : Bore, Aluminium, Fluor et Iode, l'utilité du Sodium n'étant pas encore démontrée pour les végétaux. Quant à l'Arsenic, les observations ont montré qu'il est nuisible.

La solution complète de MAZÉ, qui dans des expériences récentes (1915-1919) sur le maïs a confirmé ces résultats, ne peut pas être généralisée à toutes les plantes ; les exigences en éléments minéraux des Graminées peuvent se rapprocher de celles du maïs, mais les Crucifères (chou), les Légumineuses (pois, haricot, lupin) auront d'autres préférences, chaque famille, chaque genre de plantes ayant ses besoins particuliers, comme nature des éléments, degré de concentration dans le milieu nutritif, etc... On sait par ex. que la betterave et les pommes de terre ont une exigence spéciale pour la potasse, le blé pour l'acide phosphorique.

DEMOUSSY (1898) avait montré aussi qu'en solutions complexes les végétaux exercent une absorption élective, faisant un choix entre les matières dissoutes, la matière végétale vivante s'unissant plus facilement à certaines substances minérales qu'à certaines autres.

Il existe cependant des éléments communs à toutes les solutions

qui conviennent aux diverses espèces végétales : Azote, Phosphore, Potassium, Soufre, Calcium, Magnésium, Fer, et peut-être Chlore et Fluor ; ces corps pourraient être nommés *éléments d'organisation* (MAZÉ, 1919) ; tandis que les éléments *rare*s, Manganèse, Zinc, etc., dont les fonctions sont encore mal connues, jouent le rôle d'antidotes pour prévenir les intoxications dues vraisemblablement à l'accumulation de composés de transition au cours des transformations que subissent les substances alimentaires. La suppression du Manganèse dans la solution nutritive, a causé chez le maïs, une décoloration partielle des feuilles ; cette chlorose a pu être provoquée aussi, expérimentalement, en privant le maïs de soufre ou de fer.

A la classification des éléments en : éléments indispensables, utiles et accidentels, GAB. BERTRAND en a ajouté, depuis longtemps déjà, une autre qui, au point de vue fonctionnel, groupe les corps chimiques simples en : éléments *plastiques* et éléments *catalytiques*.

Les éléments *plastiques* entrent dans la constitution de la matière vivante végétale ou animale : squelette, tissus, protoplasma. Ce sont : C, H, O, N, P, S, Cl, Ca, K, Na, Mg, Si et on peut ajouter Al.

La présence de ces éléments dans les plantes est constante et leur rôle bien déterminé, sauf pour le sodium qui est constant et indispensable chez les animaux. La plante souffre et ne peut pas se développer dans le sol qui ne les renferme pas en proportions suffisantes et sous une forme assimilable. Il faudra alors recourir aux engrais pour subvenir aux besoins de la plante.

D'autres éléments ont été trouvés par l'analyse chimique ou l'analyse spectrale en quantités minimes, grâce à l'extrême sensibilité de méthodes nouvelles : bromé, iode, fluor, bore, rubidium, cadmium, argent, lithium, strontium, baryum, vanadium, molybdène, chrome, arsenic, zinc, cuivre, cobalt, manganèse.

Parmi ces corps, l'*arsenic*, depuis les recherches d'A. GAUTIER et de G. BERTRAND — qui a poussé à un haut degré de perfection la méthode de dosage — et depuis les recherches de JADIN et ASTRUC, est considéré comme un élément constant de l'organisme animal et végétal. Il en est de même pour le *zinc*, trouvé et dosé par JAVILLIER dans un grand nombre de végétaux, par DELEZENNE dans divers tissus et humeurs de l'organisme et dans les venins. Il en est de même pour le *Bore*, depuis les recherches de GAB. BERTRAND et AGULHON, et pour le *Fluor*, étudié par A. GAUTIER et P. CLAUSSMAN.

De nombreuses recherches ont été consacrées au *manganèse*, sur lequel nous revenons plus loin.

On s'est demandé si ces éléments rares pouvaient remplir, en

proportions aussi minimes, un rôle utile à l'organisme végétal ou animal. Des recherches physiologiques très délicates ont montré le rôle si important de l'iode, qui est presque localisé dans la glande thyroïde, où, malgré sa faible proportion de 4-5 milligrammes, il influence les phénomènes de croissance. On connaît aussi le rôle vital du fer présent dans l'hémoglobine du sang des vertébrés, comme aussi celui du cuivre qui joue le même rôle dans le pigment respiratoire, l'*hémocyanine*, du sang bleu des crustacés (homard, langouste, écrevisse) et des mollusques (escargot). Chez d'autres mollusques, en particulier *Pinna squamosa* (GRIFFITHS, 1892), on a trouvé dans le pigment respiratoire, au lieu de fer ou de cuivre, du manganèse. JAVILLIER a observé à quelles dilutions extrêmes le zinc peut impressionner la croissance des végétaux et, tout récemment, DELEZENNE a trouvé que le pouvoir toxique des venins des serpents est proportionnel à leur teneur en zinc. On a comparé ces éléments nommés « infiniment petits chimiques » (GAB. BERTRAND), à cause des doses infinitésimales où ils interviennent dans la cellule vivante, aux réactions catalytiques qui interviennent dans les transformations chimiques des laboratoires (nickel réduit, noir de platine) et qu'on retrouve à la fin libres, prêts à agir de nouveau.

De là le nom d'*éléments catalytiques* qu'on a donné à ces « infiniment petits chimiques ». Cette classification est relative, comme tant d'autres; des corps classés comme plastiques, comme le calcium, sont aussi catalytiques dans les phénomènes diastasiques (ex. coagulation du sang et du lait) etc...

A côté des éléments plastiques et des éléments catalytiques, certains auteurs ont considéré quelques éléments comme « antitoxiques », en se basant sur l'antagonisme qui intervient souvent entre différents éléments; par exemple le *strontium* et le *calcium* qui peuvent combattre la toxicité du chlorure de magnésium envers les grains de blé.

L'étude de la composition chimique du sol et des plantes et la comparaison entre les sols riches ou pauvres en éléments nécessaires à la nutrition des végétaux, ont conduit les agronomes à chercher les moyens qui assureraient la fertilité constante des terres.

Avant que la chimie agricole existât comme science, dans les temps anciens, on expliquait la nutrition des plantes par une théorie des sucs propres de la terre.

Plus tard, jusque vers 1850, on adopte la *théorie de l'humus*, substance organique, provenant de la décomposition des résidus végétaux et animaux dans le sol, auquel, l'humus assurait la fertilité. Les progrès de la chimie minérale, depuis LAVOISIER jusqu'à

LIEBIG, amenèrent la *théorie de l'alimentation minérale*, qui ne reconnaissait pas l'influence de l'humus et attribuait la fertilité seulement aux sels minéraux.

La dernière *théorie bio-chimique*, reconnaît que le sol est comme une usine ou un laboratoire où interviennent des facteurs divers : échanges chimiques, flore microbienne et où s'accomplit le cycle des principaux fertilisants : azote et phosphore. La fertilité du sol est la résultante de tous les phénomènes physiques, chimiques et biologiques qui se passent dans le sol.

Les anciens laissaient aussi les terres se reposer et les fumaient. Les Romains croyaient aussi au vieillissement de certaines terres stériles, comme aussi actuellement on croit que le sol est « fatigué » ou intoxiqué par les excréments des racines. « Rien de nouveau sous le soleil ! » VIRGILE conseillait la culture des légumineuses pour améliorer le sol et l'emploi des cendres de végétaux qui apportent des principes de fertilité.

AU XVI^e siècle BERNARD PALISSY explique que pour entretenir la fertilité du sol il faut lui reconstituer ce que les récoltes lui ont enlevé. Il recommande, trois siècles avant LIEBIG, l'emploi des cendres de végétaux et du fumier qui représentent les matières enlevées au sol par les plantes.

LAVOISIER jette les bases de la Chimie et de la Physiologie, établissant les lois de la nutrition minérale des plantes et de leur respiration.

Les travaux de TH. DE SAUSSURE, MATHIEU DE DOMBASLE, PAYEN, LIEBIG, LAWES et GILBERT, BOUSSINGAULT, G. VILLE, ouvrent de nombreux horizons à la chimie agricole.

Dans les derniers temps, par la méthode expérimentale et avec l'aide de la bactériologie on a acquis de nouvelles connaissances sur le rôle des éléments rares, des éléments colloïdaux et sur les réactions chimiques et biologiques du sol, peuplé par un monde invisible de microbes, libres ou associés en symbiose, en présence ou à l'abri de l'oxygène.

Les éléments minéraux et la matière organique qu'on enlève par la récolte et qui sont également indispensables au sol pour assurer la continuité de sa fertilité, doivent lui être restitués : c'est ce qu'on appelle la *loi de restitution*. Mais la plante doit trouver à sa disposition et dans des conditions assimilables, tous les éléments qui lui sont nécessaires, car ce n'est pas la *richesse totale* d'un sol qui compte, mais seulement la partie assimilable, *active*. Les éléments agissent ensemble et un seul, qui manque ou est insuffisamment assimilable pour la plante, peut empêcher l'utilisation complète des autres réserves et la plante souffre (*Loi du Minimum*). A cette action synergique des éléments en quantités très réduites

M. G. BERTRAND (1920) a proposé le qualificatif d'*oligosynergique*.

Pour expliquer l'action retardante des solutions incomplètes sur les plantes, M. MAZÉ a suggéré une *loi des rapports physiologiques*. Pour chaque plante il y aurait une certaine combinaison des éléments nutritifs qui donne les meilleurs résultats et tout trouble qui intervient à cette balance peut produire des effets fâcheux sur la plante. En particulier le calcaire peut, quand il est trop abondant dans le sol, troubler cette loi des rapports physiologiques, réduisant le pouvoir dissolvant des excréctions radiculaires et empêchant l'absorption d'acide phosphorique, de fer, de manganèse, de zinc. On pourra atténuer ces conséquences par les labours et les fumures organiques, qui favoriseront l'activité des microbes, et par cela la production d'acides organiques, qui assurent la solubilisation des oxydes terreux. On arrive à mieux comprendre le but des engrais complets: apport d'un complément d'aliments minéraux et par voie de conséquence l'absorption des substances insolubles. On influe aussi sur l'activité microbienne du sol et on modifie la constitution physique de la terre. P. ex. les sels de chaux augmentent la perméabilité (ROUSSEL, 1913), le nitrure de soude maintient la terre plus humide.

E. J. RUSSEL (1918-1920) rapporte des cas où des surfaces considérables en Angleterre, infertiles parce que acides, presque exemptes de carbonates, sont devenues tout à fait productives, après neutralisation.

On a remarqué que dans un même champ il peut y avoir des endroits infertiles en raison de l'acidité du sol, et d'autres, au contraire, fertiles en raison de la présence de carbonates quelquefois en petite quantité seulement.

Pour finir, nous rappellerons que le système des assolements en culture alternante (rotation) est basé sur les exigences diverses des plantes pour les aliments minéraux, pour éviter la fatigue de la terre et maintenir sa fertilité. En même temps les substances (excréments) toxiques, produites pendant la culture de la plante, peuvent s'oxyder ou s'éliminer sans nuire à un autre genre de plantes, tandis qu'elles se seraient accumulées et auraient nui à une même plante cultivée plusieurs années de suite.

Sur les engrais complémentaires ou catalytiques dont l'étude a été proposée par M. GAB. BERTRAND au Congrès de Chimie appliquée de Berlin en 1903, nous revenons plus loin.

Je prie mon éminent Maître M. le Professeur G. BERTRAND, de trouver ici l'expression émue de ma bien vive et respectueuse gratitude pour l'hospitalité bienveillante qu'il m'a offerte dans son laboratoire, et les précieux conseils qu'il m'a donnés dans nombre de circonstances.

PREMIÈRE PARTIE

Le Manganèse dans la nature
Son influence sur les végétaux supérieurs

PREMIÈRE PARTIE

HISTORIQUE. — Le manganèse dans la nature : I. Monde minéral ; II. Monde vivant : A) Etude sur son action ; B) Présence dans : 1. sang ; 2. œufs et lait ; 3. tissus et organes ; 4. sécrétions et excréments ; 5. végétaux ; C) Oxydases. — Rôle biologique du manganèse. Le manganèse comme engrais complémentaire. — Expériences antérieures sur son influence : en culture aqueuse ; dans le sol : en pots, dans les champs. — Interprétation des résultats.

Le Manganèse, parmi les éléments rares, dits *catalytiques* (GAB. BERTRAND) ou *oligodynamiques* (NAEGELI) est un métal qui, bien que le plus répandu dans la nature, a été toutefois pendant longtemps le plus méconnu. Sa présence fut souvent contestée, bien que révélée par l'analyse, et son rôle vital nié, jusqu'aux travaux classiques de GAB. BERTRAND, qui a démontré sa fonction si importante dans les oxydases (1894). On le trouve partout dans la nature minérale et organique, sous forme de combinaisons avec beaucoup de métalloïdes et métaux.

I. — *Comme minéral* on le trouve dans toutes les couches géologiques (BUCHANAN, 1876, BOUSSINGAULT, 1882, DIEULAFAIT, 1883) surtout sous forme d'oxydes, à cause de l'instabilité de ses sels en présence de l'oxygène de l'air. Ses oxydes contiennent toujours aussi du fer, dont il est voisin, comme poids atomique (Mn-55, Fe-56) et propriétés physiques et chimiques. Ce sont des oxydes de fer et de manganèse qui avaient servi, aux temps préhistoriques de l'époque magdalénienne, pour les dessins d'animaux (colorés en brun-noir-rouge) dans les grottes de Dordogne. (MOISSAN, conf., cité par BERTRAND, 1905). Il était employé de tout temps comme minéral, mais le manganèse n'a été, en tant que métal, distingué nettement du fer qu'en 1774 par SCHEELE, qui l'a isolé d'après les indications de BERGMAN, de la *magnesie noire* (bioxyde de Mang.-impur). Il porte quelques années le nom de *magnesium* et en 1785 GUYTON DE MORVEAU propose, pour éviter les confusions, le nom de *Manganèse* qui reste.

Dans la nature on le trouve à l'état de sulfures (Alabandine), de carbonates (diagénite, rhodocroïte), de silicates et chorosilicates, borates, phosphates, et associé dans des combinaisons minérales

avec les oxydes de calcium, baryum, magnésium, fer et aluminium, mais ce sont ses oxydes qui sont les plus intéressants.

Ayant une grande affinité pour l'oxygène, le Manganèse forme toute une série d'oxydes — anhydres ou hydratés — pouvant devenir tétra et même octovalent.

Du Protoxyde, MnO , qui contient 77,45 % de Mn et 22,54 % d'oxygène on passe :

A l'oxyde salin $\text{Mn}^{\circ}\text{O}^4$;

Au sesquioxyde $\text{Mn}^{\circ}\text{O}^3$;

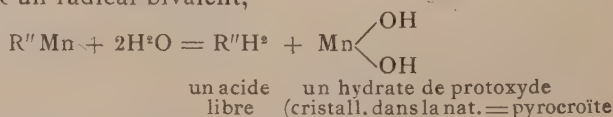
Au Bioxyde MnO^2 ;

A l'Anhydr. manganique MnO^3 ;

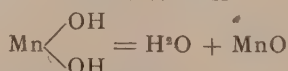
A l'Anhydride permang. $\text{Mn}^{\circ}\text{O}^7$,

Et au Tétroxyde MnO^4 qui contient 46,22 % de Mn et 53,78 % d'oxygène.

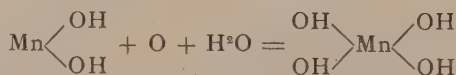
Le protoxyde, MnO , a un caractère basique, mais graduellement les autres deviennent, avec MnO^2 , acides ; ils peuvent ainsi réagir les uns sur les autres et donner des composés très variés. Les sels de manganèse sont très instables en présence de l'air et hydrolysables, donnant (G. BERTRAND, *Conf.*, 1905) par ex., en désignant par R un radical bivalent,



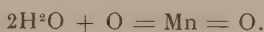
l'hydrate peut perdre de l'eau et devenir



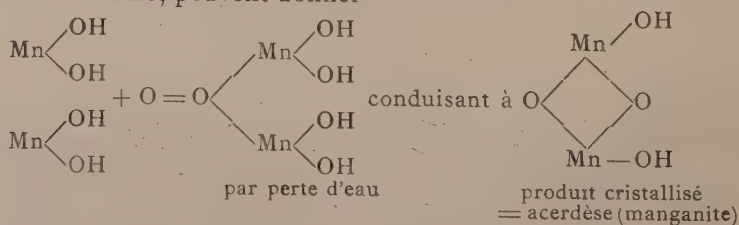
qu'on trouve sous le nom de manganosite, où il peut par oxydation et hydratation donner :



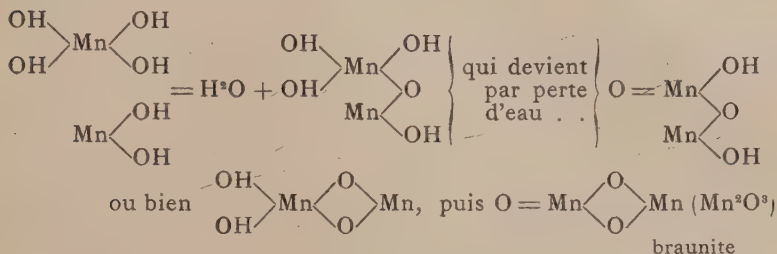
conduisant par perte de deux molécules d'eau à



Deux molécules d'hydrate de protoxyde, qui est très oxydable, au contact de l'air, peuvent donner

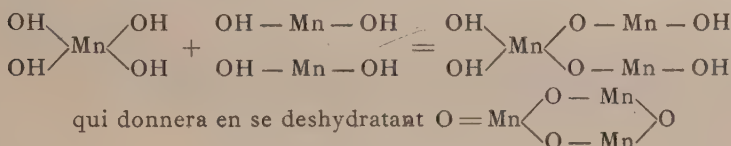


avec perte de deux molécules d'eau, on aura $O \begin{matrix} \diagup \text{Mn} = \text{O} \\ \diagdown \text{Mn} = \text{O} \end{matrix}$ qui a la même formule brute Mn^2O^3 comme la braunite à laquelle on applique la formule $O = \text{Mn} \begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{matrix} \text{Mn}$ résultant de la réaction qui peut intervenir entre les hydrates de protoxyde et de bioxyde de Mn, le premier avec caractère basique, le deuxième avec caractère acide,



Le plus important de tous ces minéraux est MnO^2 , le bioxyde, existant soit cristallin (polyanite) ou en poudre, amas, concrétions ou rognons (pyrolùsite).

Avec une molécule d'hydrate de bioxyde et deux molécules de l'hydrate du protoxyde on peut avoir



c'est-à-dire Mn^2O^4 (l'oxyde rouge de manganèse) ou Hausmannite cristallisée en octaèdres.

Les gisements de manganèse les plus importants se trouvent (LECOMTE-DENIS) en Russie — la plus grande production du monde —, aux Indes, en Amérique du Nord et du Sud, en Grèce, en Allemagne, en Espagne, en Turquie, en Autriche, etc. En France, il y a plusieurs gisements dans une dizaine de départements du Centre, des Alpes et du Jura; mais les plus importants sont en Saône-et-Loire, à Romanèche et en Ariège à Las Cabesses. En 1913, l'extraction en France a été de 7.732 tonnes, et a été intensifiée pendant les dernières années. La consommation totale atteignant plus de 260.000 tonnes, on a importé la différence de Russie, de l'Inde et d'Espagne (*L'Illustration financière*, 2, mars 1920).

En dehors des roches, on a trouvé le manganèse dans les eaux minérales, sous forme de bicarbonate ou rarement, de sulfure, et même dans l'eau potable. Il a été dosé en Amérique, en Allemagne et en Roumanie. En France, il a fait l'objet des recherches de MM. JADIN et ASTRUC (1913), qui l'ont dosé dans les eaux d'alimentation de différentes villes et dans quelques eaux minérales.

M. VINCENT (1916), étudiant la circulation du manganèse dans les eaux naturelles, sous forme de bicarbonate, $(\text{Co}^3)^2\text{MnH}^2$, croit que dans la nature, il entre en dissolution à la faveur de l'acide carbonique dégagé des fermentations au sein des sols. Les matières organiques contribuent aussi à cette dissolution, par leur décomposition, mais l'humus, dans les expériences de M. Vincent n'a dissous de manganèse qu'avec le protoxyde et le carbonate, le sesquioxyle et le bioxyde se montrant inattaquables.

Les engrais minéraux interviennent de même comme agents de solubilisation.

Depuis 1910 les mines de l'Ariège offrent au commerce deux types d'engrais de manganèse : *manganose* (carbonate de calcium et manganèse) et *chaux manganésée* (formée de sous-oxydes de manganèse et de chaux). On obtient l'engrais par calcination et broyage des minéraux (d'après E. GAIN, 1918).

En Roumanie, dernièrement, le Prof. BUTUREANU (1917), a étudié le gisement important, découvert à Brosteni, en Moldavie, près de la Bucovine et de la frontière transylvaine. Ce sont des manganites de manganèse et de fer hydratés (brostenites) et des carbonates de manganèse et de fer (ponites), ayant entre 29,5 % jusqu'à 56,4 % de Mn. M. BUTUREANU croit qu'on peut compter sur plus de 30 millions de tonnes de minerais.

Le manganèse dans le sol de Roumanie a été étudié par Mme S. DULUGEA-GANE (*Thèse*, 1914).

II. — *Dans le monde vivant*, la présence du manganèse est considérée longtemps comme accidentelle et donne lieu à maintes polémiques, beaucoup d'auteurs ne lui reconnaissant aucune fonction physiologique jusqu'aux découvertes de GRIFFITHS (1892) et G. BERTRAND.

Action du Manganèse. — Si nous suivons, en ordre chronologique l'étude du manganèse dans la vie animale ou végétale, nous trouvons sur l'action du manganèse les recherches de GMELIN (1824) qui trouve que dans l'empoisonnement par le sulfate de manganèse, la sécrétion biliaire est augmentée d'une façon extraordinaire, avec inflammation des organes : estomac, rate, intestin, foie et même cœur.

WIBNER (1831) montre que le carbonate de manganèse, même à haute dose, est absolument sans action sur le lapin.

KUGLER (1838) recommande les sels de manganèse contre les scrofules. HANNON (1849) remarque que les chloroses rebelles au traitement ferrugineux, cèdent au traitement manganésien. MARTIN LAUZER et PÉTREQUIN (1849) confirment ces observations.

J. HOPPE (1858) étudie l'action du manganèse sur le cœur et l'intestin. S. WICKERT (1860) émet l'opinion que le manganèse s'élimine par la bile et le suc gastrique.

D'après LASCHKEWITZ (1866) il y aurait une différence énorme entre l'action physiologique du fer et du manganèse.

QUINKE (1866) étudie aussi l'élimination de ce métal.

HARNACK (1875) ne remarque aucune action du manganèse sur la substance musculaire.

D'après GORUP-BESANEZ (1880) le manganèse ne paraît pas jouer de rôle dans l'assimilation et le développement des animaux.

CH. RICHTER (1881-1882), étudiant l'action de ce métal sur le cœur de la grenouille, le place, pour la toxicité, à côté des magnésium, calcium, strontium et baryum.

JOSEPH CAHN (1884) pense, à l'encontre de l'opinion de WICKERT, qu'à la suite d'injections sous-cutanées, l'élimination du manganèse se ferait par les reins et l'intestin.

YVES DELAGE (1901) a constaté l'action remarquable des sels de manganèse dans la fécondation artificielle des œufs d'oursins et d'étoiles de mer. « Cette action spécifique serait beaucoup plus énergique que celle des sels alcalins ».

B. *Présence du manganèse.* — En procédant encore en ordre chronologique nous trouvons mentionnée la présence du manganèse dans plusieurs travaux.

1° *Dans le sang.* — WURZER (1830) et MARCHESSEAU (1844) l'ont remarqué sans donner des chiffres.

W. CRUM (1845) ayant indiqué une méthode de dosage, c'est MILLON (1848) qui dose le manganèse et trouve 10-24 parties ‰ de cendres de sang (insoluble) chez l'homme. MELSSENS (1848) critique ces résultats — sans nier la présence du manganèse — et ne croit pas à sa fonction physiologique.

HANNON (1848-50), M. LAUZER (1849) et PÉTREQUIN (1849-52) confirment l'existence du Mn dans le sang et lui attribuent un rôle semblable à celui du fer. COTTEREAU (1849), DESCHAMPS et KRAMER (1852) constatent aussi la présence de ce métal dans le sang. GLÉNARD (1854) nie sa présence normale. BURIN-DU-BUISSON (1855) soutient la présence normale et constate du manganèse dans le sang et le pus, et trouve avec PÉTREQUIN, dans les affections qui

modifient la composition du sang, des variations proportionnelles de ce métal, du fer et des globules. BONNEWYN (1855) confirme GLENARD sur la non-existence du manganèse dans le sang.

D'après BÉCHAMP (1859-60), le manganèse, le cuivre et le plomb n'existent dans le sang que par accident.

POLLACCI (1870), dans plusieurs variétés de sang humain, trouve constamment du manganèse et assure que c'est un de ses éléments essentiels.

CAMPANI (1872) trouve ce métal dans le sang de bœuf, mais surtout dans les globules rouges.

Dans un mémoire important et complet, RICHE (1878) donne une nouvelle méthode de dosage électrolytique, sensible, du sang, chez l'homme et divers animaux et trouve constamment du manganèse, mais en quantité si petite, qu'il conclut à la non-existence du manganèse organique, dit qu'il provient des aliments et ne joue aucun rôle essentiel. GORUP-BESANEZ (1880) et MAUMENÉ (1884) sont du même avis; pour eux le manganèse ne joue aucun rôle dans l'assimilation et le développement des animaux, bien qu'ils en trouvent des traces appréciables.

Le manganèse est trouvé encore par DENIS MEDICUS (1885); par ENDERLIN et HENNEBERG (1888) dans le sang de l'oiseau, et par PICHARD (1898) dans le sang du porc.

GAB. BERTRAND et J. MEDIGRECEANU (1912) reprenant la question du manganèse normal du sang, avec des procédés rigoureux et contrôlés, et à l'aide de la méthode colorimétrique très sensible de GAB. BERTRAND (1911), l'ont trouvé d'une façon constante dans le sang de l'homme et des animaux supérieurs, mais en proportions plus petites que les auteurs précédents, le maximum a été de 0 gr. 00002 chez l'homme, 0 gr. 00006 chez le mouton, et moins de 0 gr. 00002 chez les autres animaux (cheval, bœuf, porc, lapin, phoque, poule, canard).

Ces auteurs concluent que « dans les neuf espèces de sang examinés, il n'y a qu'une proportion de manganèse inférieure à 1 dixième et même généralement à 1 vingtième de milligramme par litre, répandue surtout dans la partie liquide ou dans le plasma.

« Il n'est pas probable que le manganèse des globules entre dans la constitution de leur matière colorante, car on n'a pas trouvé trace du métal dans 1 gramme d'hémoglobine du sang de cheval purifiée par 4 cristallisations successives, et cela dans des conditions expérimentales où 0 milligr. 001 de manganèse aurait été facilement reconnu ».

2° *Dans l'œuf et dans le lait.* — Le manganèse est trouvé par

BERZELIUS, POLLACI (1870). Dans le lait il se trouverait en plus grande quantité que dans le sang.

ALF. RICHE (1878), dans le lait de vache, ânesse, chèvre et femme, trouve des quantités très faibles, moins d'un dixième de milligramme par litre. MAUMENÉ (1884) trouve des traces « presque nulles ».

RICHARD (1898), l'ayant trouvé dans l'œuf en doses supérieures à celles de la chair et du squelette, fait un parallèle avec les végétaux, où il trouve le manganèse en quantités notables, surtout dans le grain, et croit à un rôle spécial dans la nutrition.

3° *Dans les tissus et les organes.* — Le manganèse est trouvé d'abord par WURZER dans le foie de l'homme (1830) et dans les dents humaines (1833). COTTEREAU (1849) le signale aussi dans le foie humain, et OIDTMANN (1858), dans le foie et dans la rate de l'homme. ROSE (1858) trouve 0,12 % de Mn^2O^3 dans les cendres de bile de bœuf.

GORUP-BESANEZ (1880) trouve 0,1 dans le foie et 0,03-0,08 dans la rate pour 100 parties de cendres.

WEIDENBUSCH et LEHMANN trouvent du manganèse dans les cendres de bile.

Dans les poils, cheveux, épiderme, os, le manganèse est trouvé par VALENTIN (1850), VAUQUELIN, FOURCROY, GMELIN, BERZELIUS, BURDACH, DE BIBRA, MARCHAND, MAUMENÉ (1884), PICHARD (1898), GAUBE (1897) donne comme teneur totale de l'organisme humain en manganèse, 0,00162 pour 1000, et pour le fer 0,0045.

BALLAND (1900) trouve des traces de Mn dans le poumon de quelques animaux (âne, cheval, mulet, bœuf, veau, chevreau, lapin, mouton). Cherchant le manganèse dans les aliments, PICHARD (1898) l'a trouvé dans la viande de bœuf et dans les sardines.

KRUKENBERG (1879) trouve du manganèse sans fer dans un mollusque marin, *Pinna squamosa*, ce qui donne l'occasion plus tard à GRIFFITHS (1892), de faire une découverte capitale. Ce savant trouve chez cet animal, dans le sang qui se présente comme un liquide blanc, brunissant à l'air, une matière albuminoïde (globuline) qui correspond à l'hémoglobine rouge du sang des vertébrés, et à l'hémocyanine (bleue) des autres mollusques (escargot, etc.). Elle existe sous deux états : oxypinnaglobuline et pinnaglobuline réduite, pouvant absorber à 0° et 760 mm pour 100 gr. de pinnaglobuline, 162 cc. d'oxygène. Mais ce pigment respiratoire contient comme métal actif du manganèse, comme l'hémoglobine contient du fer et l'hémocyanine du cuivre.

Dernièrement G. BERTRAND et MEDIGRECEANU (1912-13) ont dosé

minutieusement le manganèse dans les organes des animaux supérieurs, mammifères, oiseaux, poissons, reptiles, et dans beaucoup d'animaux inférieurs (insectes, crustacés, mollusques, vers, échinodermes, etc.). Ils ont toujours trouvé du manganèse, quelquefois en proportion inférieure à 1 % du poids des cendres, mais atteignant aussi des proportions plus grandes, jusqu'à 3,21 % (poils du sanglier), 3,42 % (écaille des insectes), et 11,11 % (écrevisses). Ces auteurs avaient conclu que le Mn est constant chez les animaux où il remplit une fonction physiologique.

4° *Dans les sécrétions et excrétions.* — Le manganèse est trouvé d'abord par WURZER, REY et BUCHHOLTZ (1833), dans les calculs biliaires.

BERZELIUS, GMELIN le remarquent dans le suc gastrique.

Dans l'urine, il est signalé par HORSFORD (1851), TURNER, RICHE (1878), SCHIAPARELLI et PERONI (1881), MAUMENÉ (1884) ; dans l'urine de bœuf, par SPRENGEL et BIBRA, et par JOHN et LASSAIGNE, dans l'urine d'un cheval diabétique.

5° *Dans les végétaux.* — Nous trouvons le manganèse signalé par SCHEELE (1785), dans les cendres de cumin sauvage et dans celles du bois.

HERAPATH (1849) le trouve dans les cendres de rave, betterave et carotte. RICHARDSON le remarque dans la canne à sucre, et SALM HORTSMAR (1849) dans les avoines ; ce dernier auteur commence à l'employer dans ses milieux de culture artificiels.

LIEBIG (1852) le trouve dans le thé et le café.

SACHS (1860-1874) fait des essais avec le manganèse pour voir si ce métal est utile aux plantes supérieures et si on peut le substituer au fer, qui est assimilé par les plantes. Il n'eut aucun succès et conclut que cet élément ne paraît pas jouer de rôle dans l'assimilation et le développement des végétaux ; néanmoins, il continua de s'en servir dans ses milieux, le considérant comme utile.

VOGEL (1870) trouve le manganèse dans les cendres végétales.

LECLERC (1872), avec une méthode plus sensible, en décele des traces dans beaucoup de terres arables et matières végétales, (racines de vigne, cendre du marc, etc.).

CAMPANI (1876) trouve du phosphate de manganèse dans les cendres végétales, et SCHROEDER (1878) croit que le manganèse formerait jusqu'à 33 % des cendres des plantes des champs dans certains cas. LOEW et SCHROEDER trouvent dans des hêtres de 20 ans comparativement 104 p. d'oxyde de Mn contre 8 p. d'oxyde de fer.

MAUMENÉ (1884) dose le manganèse dans plusieurs vins d'Europe et d'Afrique, et différents produits végétaux (blé, seigle,

riz, orge, sarrasin, betterave, carotte, lentille, pois, oseille, pommes de terre, laitue. Fruits : pomme, raisin, cacao, café, thé); il arrive à considérer cet élément comme ayant un rôle plus important que celui du fer, dans la vie de l' « homme et des animaux ». MAUMENÉ avait remarqué que dans les feuilles de chou le manganèse se trouve seulement dans les nervures, et dans le blé dans la partie soluble disposée pour l'assimilation, et qu'il y existerait à l'état de sel d'un acide organique.

Plus tard (même année), MAUMENÉ revient sur son opinion relative au rôle physiologique du manganèse ; il conclut qu'il faut le considérer comme accidentel et que le sang le rejette sans cesse, parce que ce métal deviendrait « nuisible » s'il s'accumulait ou se maintenait.

Le manganèse est trouvé aussi dans les plantes aquatiques, par exemple *Trapa natans* (GORUP-BESANEZ 1880), allant jusqu'à 14,7 % des cendres, en Mn^2O^3 . FLÜCKIGER (1886) trouve aussi que *Trapa natans* et *Trapa bicornis* sont extraordinairement riches en ce métal ; cet auteur le trouve aussi dans les zingibéracées.

VON LIPPMANN (1888) trouve du manganèse (avec Vanadium, Cuivre, Cæsium et Bore) dans les cendres de betteraves.

BUNGE (1891) constate que le manganèse est contenu en quantité notable dans les cendres de quelques végétaux, sans cependant qu'on lui connaisse un rôle quelconque dans l'activité vitale. En quantités minimales, ce métal est très répandu dans le règne végétal, parfois on le rencontre aussi chez l'animal..., mais nous ne pouvons le considérer comme faisant partie intégrante de l'organisme.

LAMBLING (1892) écrit : « De petites quantités de manganèse accompagnent souvent le fer dans les végétaux et les animaux, mais aucune signification physiologique ne peut lui être reconnue » (1).

GUÉRIN (1897), ayant retiré du tissu ligneux du bois de hêtre un composé azoté, dépourvu de fer, et contenant 0,402 % de manganèse, soutient que ce métal se trouve sous la forme d'une combinaison nucléique dans tous les végétaux.

L. GRANDEAU (1897) remarque que « le manganèse existe dans toutes les plantes et sa présence en petite quantité semble nécessaire à la végétation ».

(1) M. LAMBLING revient, en 1919, sur son opinion primitive, en reconnaissant que « ces métaux (rares) agissent, non comme matériaux de construction des tissus, mais en tant que *catalyseurs* de réactions chimiques essentiels à la nutrition. Il est visible que cette étude des « infiniment petits chimiques », est pleine de promesses ».

Avec ces deux derniers auteurs, et à partir de cette date (1897), nous constatons que justice commence à être rendue au manganèse sur sa présence et le rôle qu'il remplit dans les fonctions vitales.

C'est l'effet des démonstrations si précises et incontestables qu'avait apporté GAB. BERTRAND (1894-97), avec sa découverte capitale sur le manganèse dans les oxydations diastasiques, suivi par PORTIER (1897), avec son travail sur les oxydasés dans la série animale et leur rôle physiologique. Nous y reviendrons bientôt.

PICHARD (1898) perfectionna la méthode de dosage de LECLERC, constate la présence universelle du Mn dans les règnes animal et végétal. Ayant analysé de nombreuses familles végétales, il remarque la concentration de ce métal dans les graines (céréales légumineuses, café, raisin, pomme), dans les bourgeons, les jeunes pousses et les feuilles, c'est-à-dire dans les parties de la plante en activité végétative. « Ce fait, rapproché de la présence en quantité considérable du manganèse dans les Hymenomycètes, à développement très rapide, nous porte à signaler le rôle physiologique que peut remplir le manganèse, surtout au début de la vie de la plante, germination et premier développement ».

Il constate que « le fumier est très riche en manganèse et le principal engrais, employé sur le littoral de la Manche et de l'Océan se compose de varechs, abondamment pourvus de cette substance ».

GRIFFITHS (1900) analyse les cendres de quelques plantes médicinales (salsepareille, hydrastis, cardamome, chène, ratanhia, belladone) et confirme PICHARD, dosant le manganèse dans toutes ces plantes.

PASSERINI (1905) trouve ce métal surtout dans les feuilles où l'activité vitale et la formation synthétique des réserves nutritives de la plante sont les plus marqués.

GÖSSL (1905) constate aussi que le manganèse est très répandu dans le règne végétal, surtout dans les conifères, et FORCHHAMMER (1906) trouve plus de manganèse dans les végétaux marins (Zostères, jusqu'à 4 % de Mn^2O^3).

GRANDEAU (1907) cite les analyses de M. PATUREL, qui trouva le manganèse d'une façon constante dans les vins et dans les raisins du vignoble Beaujolais. La teneur atteint de 2 à 6 milligrammes de Mn par litre ; il y aurait une combinaison avec l'acide tartrique, et un dixième du métal se trouverait dans un composé organique phosphoré assimilable de la classe des lécithines.

Même dans le monde des microbes, on a constaté que certaines bactéries (*Leptothrix*, *Crenothrix*) retiennent des traces d'oxyde

métallique ; par exemple, *Crenothrix manganifera* sépare le manganèse (cit. BERTRAND et JACKSON).

Dans ces dernières années, JADIN et ASTRUC (1912-18) ont dosé le manganèse seul, ou l'arsenic et le manganèse, dans de nombreux produits végétaux, servant pour l'alimentation des animaux. Les « analyses ont porté sur plus de 100 végétaux, appartenant à près de 40 familles botaniques différentes », en employant le procédé colométrique précisé par G. BERTRAND. Ces auteurs concluent : « Le manganèse existe normalement dans toute la série végétale et dans tous les organes, — dans une même plante, les parties chlorophylliennes sont plus riches en ce métal que les parties souterraines, la richesse du sol en manganèse n'a pas une influence prépondérante sur la teneur des végétaux en cet élément — suivant leurs besoins, les plantes le prennent là où elles le trouvent, même par l'intermédiaire d'autres végétaux si c'est nécessaire, comme c'est le cas pour les plantes parasites.

Le manganèse possède certainement une action particulière dans les fonctions d'assimilation et de désassimilation, et favorise très énergiquement les réactions d'oxydation et de développement de la plante.

c) *Oxydases. Rôle biologique du manganèse.* — Une grande lumière avait été apportée, comme nous l'avons dit plus haut, dans les connaissances des phénomènes vitaux d'assimilation et de désassimilation, par les travaux de G. BERTRAND (1894-97) sur les oxydations diastasiques et le rôle que le manganèse y joue.

On sait depuis longtemps que la cellule vivante, pour sa nutrition, recourt à une série de transformations et de dédoublements, décomposant les aliments absorbés en corps de plus en plus simples — travail d'analyses — et, par une opération inverse, refaisant de la matière vivante — travail de synthèse.

Autrefois, on expliquait ce phénomène par l'intervention d'une « énergie vitale », mot vague comme « l'activité dissolvante et transformatrice des sucs des parois stomacales », appliquée aux transformations des aliments dans l'appareil digestif.

Nous savons aujourd'hui que dans la cellule intervient une diversité de phénomènes physiques — comme l'osmose — et des phénomènes chimiques — hydrolyses, décompositions et combinaisons, oxydations et réductions — toutes les réactions étant facilitées par ces substances nouvelles, secrétées par les cellules, les *diastases*.

A la suite des travaux de plusieurs savants : KIRCHOFF (1814), DUBRUNFAUT (1822), qui saccharifia de la fécule avec le suc d'orge germée, MITSCHERLICH (1823), qui montra que le liquide de macé

ration de la levure de bière peut intervertir le sucre comme un acide, PERSOZ et PAYEN (1832) préparèrent la première diastase, « l'amylase ». Ces deux auteurs précipitèrent par l'alcool, du liquide de macération de l'orge germée (malt) une poudre blanche, soluble dans l'eau et capable de liquéfier et saccharifier, en quelques minutes, 2.000 parties d'empois d'amidon par une partie de diastase.

On découvrit ensuite d'autres diastases : *hydrolysantes*, *digestives*, comme l'« invertine » (de la salive), transformant le saccharose en glucose et lévulose, la « pepsine » du suc gastrique, la « trypsine » du suc pancréatique (animales), et l'émulsine (végétales), des amandes amères, *oxydantes*, comme la laccase, tyrosinase, etc.

MAYER montra le premier que les diastases peuvent ralentir leur activité, gênées par les produits formés, mais la reprennent sans être détruites.

On a vu une analogie entre les actions diastasiques qui facilitent les réactions intervenues dans la cellule, et les actions catalytiques (BERZELIUS, 1835), ou catalyses (OSTWALD), où le catalyseur, sans apparaître dans les produits terminaux, modifie la vitesse de la réaction.

On avait donné, pour expliquer l'action des diastases, une théorie physique (BUNSEN et HÜFNER, WÜRTZ, NAEGELI, JAGER, ARTHUS) d'après laquelle les molécules des diastases seraient animées de vibrations particulières, mais dernièrement G. BERTRAND a émis une nouvelle théorie. Ce savant considère cette action comme la résultante de 2 facteurs principaux : 1) la complémentaire activante qui est une substance organique complexe généralement albuminoïde, et 2) la complémentaire active, généralement minérale. Le premier exemple de complémentaire active minérale a été le *man-ganèse* que G. BERTRAND appelait d'abord co-ferment dans la diastase oxydante — nommée *laccase* — qu'il a découvert (1893-94) dans le latex de l'arbre à laque, servant aux Chinois, Japonais et Tonkinois, à recouvrir d'un vernis noir brillant différents bibelots. HIKOROKURO YOSHIDA (1883) ayant étudié le latex (« l'urushi ») extrait de *Rhus vernicifera*, avait attribué son noircissement, en présence de l'air, à une oxydation, sans pouvoir démontrer qu'il s'agit d'une action oxydasique.

GAB. BERTRAND (1893-94) étudiant un autre latex du Tonkin (« so'n-mat-dâu »), extrait du *Rhus succedanea*, se présentant comme une crème épaisse, blond-clair, brunissant à l'air, a séparé par l'alcool, deux corps : 1) la diastase (*laccase*), insoluble, que l'on recueille sur une toile et, 2) le *laccol* dissout dans le liquide limpide.

Par distillation et reprise du résidu par un mélange d'eau et d'éther, celui-ci s'empare du laccol, qui donne, après évaporation, un liquide épais, altérable et se résinifiant à l'air, irritant, présentant les propriétés des polyphénols (hydroquinone, etc).

C'est la laccase qui est le ferment oxydant. Après purification (précipitée, lavée avec l'alcool, dissoute dans l'eau, reprécipitée, desséchée dans le vide) la laccase est blanche, opaque, soluble dans l'eau et la glycérine, semblable aux gommes, et donnant à l'analyse :

Humidité (à + 120)	7,40 %
Gomme (arabane et galactane)	86,77 —
Azote.	0,41 —
Cendres (riches en manganèse)	5,58 —

On a vu que la transformation du latex en laque se fait par l'oxydation du laccol. En précipitant une solution alcoolique de laccol avec de l'eau pure, et d'autre part avec une solution aqueuse de laccase, à *froid*, on a eu des émulsions dont seulement celle préparée avec la laccase devenait brune-noire, surtout en agitant.

Sa coloration ne se produit ni avec l'émulsion du laccol avec de l'eau seule, ni avec l'émulsion du laccol, faite avec la solution aqueuse de laccase *bouillie*.

La laccase bouillie ne peut plus agir sur le laccol.

« En quantités minimales, sans s'altérer, elle sert d'intermédiaire entre l'oxygène et le laccol, le latex étant une émulsion naturelle du laccol dans une solution aqueuse concentrée de laccase, comme le beurre dans le lait ».

Ayant préparé, par précipitations fractionnées, trois échantillons de laccase, d'une richesse inégale en manganèse, on constata une absorption d'oxygène parallèle à la teneur en manganèse :

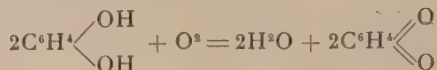
	Oxygène absorbé	Manganèse %
Echantillon N° 1	19 cc. 1	0,159
— N° 2	15 cc. 5	0,126
— N° 3	10 cc. 6	0,098

Des échantillons qu'on a essayé de débarrasser de manganèse, se montrèrent inactifs et faisant la preuve contraire, sur une laccase retirée de la Luzerne, très pauvre en ce métal (moins de 1/5000^e et très peu active, on réussit à la rendre d'une activité remarquable par addition de sulfate de manganèse. On eut la preuve que ce métal est nécessaire à l'activité oxydante de la laccase et qu'il ne peut pas être remplacé par un autre métal.

On trouva la laccase répandue chez les végétaux, dans tous les

organes en voie de développement rapide où les actes respiratoires sont actifs. Elle serait comme un sel formé d'une partie organique, albuminoïde, thermolabile, jouant le rôle d'un acide très faible, associée à du manganèse, co-diastrase minérale, thermostable. On avait remarqué que tous les sels manganoux peuvent fixer l'oxygène libre sur les corps oxydables, attaquables par la laccase : hydroquinone, pyrogallol, gaïacol, etc.

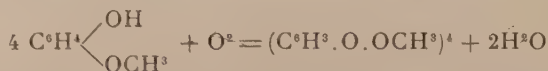
L'hydroquinone est oxydée par l'oxygène gazeux sous l'influence de la laccase et donne de la quinone,



La solution se colore en rose, fonce, et donne ensuite des lamelles cristallines d'un vert métallique.

Avec le *pyrogallol*, en présence de laccase, on obtient un précipité sublimable en aiguilles rouge-orangé, donnant une liqueur bleue avec l'ammoniaque, identique à la *purpurogalline*.

Avec le *gaïacol* on obtient la *tétragaïaquinone*.



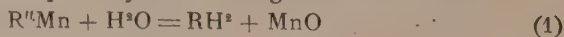
En agitant une solution d'hydroquinone, pendant vingt heures, avec différents sels de manganèse, en présence d'oxygène, la puissance oxydante augmente en sens inverse de la force de l'acide auquel le métal est combiné ; plus l'acide — surtout organique — est faible, plus l'absorption d'oxygène est rapide et grande.

Ainsi avec l'azotate l'absorption d'oxygène a été de 1,4 cm³ ; avec le sulfate l'absorption d'oxygène a été de 1,6 cm³ ; avec le chlorure, l'absorption d'oxygène a été de 1,8 cm³ ; avec le formiate, l'absorption d'oxygène a été de 7,4 cm³ ; avec le benzoate, l'absorption d'oxygène a été de 15,3 cm³ ; avec le lactate, l'absorption d'oxygène a été 17,6 cm³ ; avec le succinate, l'absorption d'oxygène a été de 22,1 cm³.

On comprend ainsi pourquoi la laccase est une combinaison active.

Voici comment GAB. BERTRAND explique ces réactions, où une même quantité d'oxydase ou de sel manganoux peut intervenir indéfiniment dans la fixation d'oxygène sur des quantités illimitées de matière oxydable.

On a vu que les sels manganoux sont facilement hydrolysés en solutions aqueuses ; il y a fixation d'une molécule d'eau avec formation d'acide libre et de protoxyde de manganèse :



Le protoxyde, instable, s'oxyde au contact de l'air, se transformant en bioxyde,



C'est cette propriété qui a fait la base du procédé Weldon pour la régénération industrielle du bioxyde dans la préparation du chlore.

La molécule d'oxygène O^2 est scindée en deux atomes plus actifs; celui qui reste libre, peut se fixer, soit sur une seconde molécule de MnO , soit sur un corps oxydable, latex, résine de gayac, hydroquinone, etc., qui seuls résisteraient à l'oxygène moléculaire. On se trouve en présence d'acide libre, de bioxyde de manganèse et de l'excès de corps oxydable. Grâce à ce dernier, dont la chaleur d'oxydation s'ajoute à celle de formation du sel manganoux, il y a réaction entre l'acide et le bioxyde :



L'atome d'oxygène libéré peut se fixer sur une nouvelle molécule du corps oxydable et *la combinaison manganouse primitive est régénérée*. Elle peut entrer à nouveau dans le cycle des réactions, qui peut être indéfini.

« Ces réactions diastases, avec échanges gazeux d'oxygène ressemblent à une respiration artificielle, et représentent un phénomène très voisin de ceux qui accompagnent la respiration chez les végétaux.

La laccase, rencontrée dans beaucoup de plantes, peut oxyder des corps qu'on trouve fréquemment chez les végétaux : hydroquinone, acide gallique, tannin, etc...

« Ainsi les végétaux se servent de la laccase pour les différentes transformations chimiques; la laccase étant une combinaison de manganèse, *les végétaux ont donc besoin de manganèse* ».

On a trouvé chez les végétaux d'autres oxydases : la *tyrosinase* (G. BERTRAND), oxydant la tyrosine (aussi une substance phénolique) et la colorant en noir; la « casse » du vin, la coloration du cidre et celle du pain bis, etc., sont toujours des actions dues aux oxydases (G. BERTRAND).

ABELOUS et BIARNES (1897), appliquant les recherches sur la laccase végétale de G. BERTRAND, au monde animal, trouvèrent des oxydases dans les organes des crustacés (foie et branchies), dans les tissus des mammifères. PIÉRI et PORTIER (1897), démontrèrent cette présence dans toute la série animale, PORTIER (*Thèse*, 1897) réussit même à élever, par addition de sulfate de manganèse, la puissance oxydante de l'oxydase d'*Artemis exoleta* (mollusque

Lamellibranche). Le manganèse y était donc le co-ferment de l'oxydase animale.

Plus tard TRILLAT (1903-1904) confirme les conclusions antérieures de G. BERTRAND que les sels de manganèse peuvent jouer le rôle d'oxydases, en montrant qu'en présence d'un colloïde, l'albumine empêche la précipitation du bioxyde de manganèse même en présence d'une forte dose d'alcali et le maintient dans un état colloïdal, éminemment propice à l'oxydation.

L'association du métal, d'une base et d'un colloïde, comme l'albumine, présenterait les conditions les plus favorables pour que le manganèse produise le maximum d'effet en un temps donné.

A. ROBIN (1905), dans une étude sur « les ferments métalliques », conclut « qu'on peut assimiler les métaux en solution extrêmement étendue à des diastases, ayant à doses infinitésimales une action très grande. On conçoit que ces corps simples, en doses minimes, soient capables d'influence sur les réactions chimiques de la nutrition élémentaire. De même l'action si énergique de ces métaux, à l'état de traces infiniment petites permet de comprendre les effets thérapeutiques remarquables de certaines eaux minérales, dont la composition n'explique pas l'activité ».

D) *Le manganèse comme engrais complémentaire ou catalytique.* — SACHS avait montré depuis 1868, que pour obtenir une bonne récolte, il faut procurer aux plantes cultivées tous les éléments qui leur sont nécessaires, en proportions appropriées et que si un seul de ces éléments manque ou est insuffisant, leur croissance s'en ressent et peut être diminuée.

Pendant longtemps l'attention des agronomes s'était portée seulement sur les éléments principaux, azote, acide phosphorique, potasse et chaux, s'imaginant que les autres éléments plus ou moins nécessaires sont trouvés en petites quantités mais suffisantes pour assurer le développement des plantes. Depuis un quart de siècle, on avait constaté et démontré la présence et l'utilité des éléments rares, dits catalytiques — comme le manganèse — mais on n'avait pas pensé à les utiliser, car des savants d'une grande autorité, comme DEHÉRAIN croyaient que les engrais agissaient par apport « d'éléments utiles à la plante et qui manquent au sol », et MUNTZ et GIRARD soutenaient que « le manganèse étant répandu dans le sol, et comme ce n'est qu'à l'état de traces qu'il existe dans les végétaux, il semble que le sol en contienne suffisamment pour qu'on n'ait pas besoin de penser à une restitution. »

Or, dans les derniers temps on a démontré que ce n'est pas la richesse totale du sol en éléments fertilisants — solubilisés et dosés par les réactifs forts du laboratoire — qui compte pour leur assi-

milation par les plantes, mais les éléments et les quantités solubles utilisables par les réactifs faibles, organiques, dont les plantes se servent pour leur nutrition.

Les travaux sur la laccase ayant montré le rôle important joué par des éléments catalytiques dans les réactions chimiques cellulaires, on a été conduit à penser à leur application en Agriculture.

GAB. BERTRAND, après avoir exposé ses résultats sur le rôle physiologique si important du manganèse, proposa en 1903, au Congrès de Chimie de Berlin, l'étude et l'application en agriculture des éléments catalytiques, comme engrais complémentaires. Les premiers essais systématiques furent faits au Japon, à l'Institut impérial agronomique de Tokio, par LOEW O. et ses élèves, SAWA S., Aso K., NAGAOKA M., UCHIYAMA S., KATAYAMA T., TAKEUCKI T., etc.

JAPON

Initiés par les expériences de laboratoire de G. BERTRAND, LOEW et SAWA (1902-03) firent des essais d'abord en cultures aqueuses et constatèrent qu'en présence du manganèse en quantité toxique, les feuilles perdent leur turgescence, se dessèchent et aucune trace de nouvelles radicules n'est apparente. En solutions contenant 1000 p. pour 1 million, de sulfate de manganèse, les feuilles d'orge jaunissent et deviennent brunes. L'orge devient chlorotique et les racines brunissent dans les solutions contenant seulement des petites quantités de manganèse. LOEW et SAWA expérimentèrent sur: orge, haricots, blé, pois, radis et choux, en solutions et en pots, avec de la terre arable. Dans tous les cas le manganèse produisit, sans qu'on dépassât la dose de 0,002-0,02 ‰, une végétation plus abondante.

LOEW et HONDA (1904-06) faisant des expériences sur *Cryptomeria Japonica*, eurent sur des plants d'un an un développement en hauteur double, en présence de manganèse, avec une récolte de 646,7 contre 316,9, donc un excédent de rendement de plus de 100 ‰; LOEW et ses deux collaborateurs conclurent que la stimulation par le manganèse est en rapport avec l'oxydation des substances toxiques formées dans la feuille, à la lumière solaire, qui retarderait la croissance. La croissance se ferait en l'absence de lumière, quand les produits nuisibles de l'action solaire — probablement du groupe benzénique — sont consommés. Ce sont les diastases, dont l'action est renforcée en présence du manganèse, qui aident le protoplasme à ces oxydations. Ils remarquèrent que la série des végétaux traités avec du manganèse, donnait, d'une

façon plus intense, les réactions des oxydases, ce qui confirmait les théories de GAB. BERTRAND.

ASO K. (1902-03) constata aussi l'influence stimulante du manganèse sur la croissance de plusieurs plantes.

Les solutions employées contenaient 0,5 % de sels nutritifs et 0,02 % de sulfate de manganèse et dans une autre série 0,05 % de sels nutritifs et 0,002 % de sulfate de manganèse. La floraison fut avancée de quatre jours avec le manganèse.

Dans les casiers, *les récoltes de riz augmentèrent de 12 %, sous l'influence de quelques millièmes de manganèse*; mêmes résultats furent obtenus en 1904-05. Pour abaisser le prix de revient des engrais minéraux, ASO employa ensuite le résidu de chlorure de manganèse de la fabrication du chlore. Le résultat fut de nouveau favorable et comparable à ceux donnés par le sulfate, atteignant un excédent de 33 %.

En 1906, en combinaison avec la chaux, on a obtenu un excédent à l'hectare pour les grains de 13,6 %, et seulement avec le manganèse, une plus value de 23,5 %. Avec pois et avoine, en présence de manganèse, on eut un excédent de rendement de 25 % pour les graines, et de 47 % pour la paille; on remarqua à la floraison que les plantes avec manganèse étaient plus fortes.

NAGAOKA M. (1903-1908) montra que de petites doses de manganèse à l'état de sulfate, possèdent une action très favorable sur le développement de différents végétaux. Avec le riz, sur un sol sans engrais depuis trois ans, NAGAOKA fit des expériences en 1902-03, avec des doses différentes d'oxyde de manganèse (10-50 k. à l'Ha).

La terre reçut par Hectare : 100 k. de potasse à l'état de carbonate; 100 k. d'azote à l'état de sulf. d'ammon.; et 100 k. d'acide phosphorique comme superphosphate.

En prenant comme unité (1) la récolte du pot témoin, sans manganèse, on eut une augmentation de récolte de $\frac{1}{3}$ (1,34) avec la dose de 25 k. de manganèse à l'Ha, la plus favorable. Le bénéfice net fut calculé à 100 yens (260 francs) par hectare.

L'année suivante sans nouvelle addition d'engrais, on eut une augmentation de 16,9 %, pour les parcelles qui avaient reçu 25 k. de Mn, de l'année précédente.

En 1905 on fit des essais avec chlorure et sulfate de manganèse qui n'eurent pas d'action. Le carbonate de manganèse se montra efficace.

UCHIYAMA (1907), sur un très grand nombre de cultures, obtint des excédents de récolte.

Ainsi la récolte témoin, sans Mn, étant 100, on eut, avec manganèse : pour l'orge, 106; pour le blé, 109; pour le trèfle, 120;

pour *Holcus m.*, 120; pour *H. lanatus*, 135; pour le millet (a), 110; pour le millet (b), 121; pour les haricots, 119-133; et pour les fèves, 119-133.

Le meilleur rendement fut obtenu avec 20-25 kilos de sulfate de Mn par hectare.

Il faut remarquer que ces expériences furent faites dans des terrains riches en manganèse : 0,413 % MnO, soluble dans HCl concentré et 0,076 % MnO, soluble dans l'acide citrique à 1 %.

KATAYAMA T. (1903-08) a obtenu pour l'orge, de meilleurs résultats avec 0,01-0,1 % de manganèse; avec 0,05 % il trouva plus de paille et moins de graines.

TAKEUCKI T. (1909-13), fit des expériences avec le lin, dont la croissance et la floraison furent avancées avec le manganèse.

ITALIE

En Italie, GIGLIOLI avait essayé l'engrais manganique depuis 1899, mais le bioxyde se montra inefficace, malgré un léger avantage aux parcelles ayant reçu du manganèse, les résultats semblèrent insuffisants pour tirer une conclusion.

En 1908, le même auteur constata qu'en dehors de l'action oligodynamique favorisant la production des oxydases végétales, le manganèse aurait une action catalytique sur la flore microbienne, par l'absorption d'oxygène.

PASSERINI (1905) constate aussi une influence favorable du manganèse sur l'assimilation des plantes, et SAULNIER sur les arbustes et les arbres. Mentionnons aussi les expériences de STRAMPELLI N.

G. PARIS (1906) fait des essais avec le manganèse en viticulture.

PEROTTI (1906) a classé le Mn parmi les éléments les plus favorables aux cultures en pots, augmentant à la fois le poids total des récoltes et la richesse en azote.

SALOMONE (1907) étudie le pouvoir toxique des sels de manganèse, en rapport avec leur dissociation : les sels anorganiques se montrent plus toxiques que les sels organiques. Les résultats les plus favorables sont obtenus avec 50-55 kilos de sulfate de manganèse à l'Ha. L'auteur croit que dans les plantes, le manganèse serait associé avec l'albumine.

Avec avoine, oignon, ail, on obtient généralement les mêmes résultats. Pour les graines, on obtient des excédents de récolte de 26 % avec le sulfate de Mn; de 18 % avec le nitrate de Mn; de 15 % avec le chlorure de Mn; de 25 % avec l'oxyde (Mn³O⁴).

Le manganèse se montrerait plus stimulant pour la partie végétative que pour la graine.

L. BERNARDINI (1910), étudiant l'influence du manganèse, constate que les solutions de ces sels ont une action chimique sur les composés minéraux du terrain, surtout sur la chaux et la magnésie, qui se trouvent insolubles, donc inutilisables, dans les silicates. Il cite les expériences du Dr DI TULLIO, qui, en terrains vésuviens, riches en manganèse (0,12 % de MnO sol. HCl conc.), très pauvres en chaux et magnésie solubles, obtient, avec addition de sulfate de manganèse, une récolte allant jusqu'à 7.840 kilos par Ha de sarrasin, dont 4.680 kilos de grains, tandis que sans manganèse on avait 5.620 kilos par Ha de sarrasin, dont 3.400 kilos de grains.

MONTMARTINI (L.) (1911) fait des essais sur la respiration et l'assimilation chlorophyllienne des feuilles et des fleurs de plusieurs plantes. Il trouve des différences marquées dans la sensibilité des plantes et obtient une croissance augmentée avec toutes les plantes essayées dans ses expériences. Il a fait des expériences avec des feuilles de : vigne, lupins, haricots, pommes de terre, et des fleurs de : *Leucanthemum* sp., *Ageratum* sp. En petites quantités le sulfate de manganèse a une action stimulante sur l'assimilation chlorophyllienne plus que sur la respiration.

R. SMAGHI (1911) fait des expériences sur les tomates et conclut que le bioxyde de manganèse donne le maximum de production, lorsqu'il est employé seul à la dose de 4 quintaux et le minimum, employé seul à la dose de 1 quintal par Ha.

A. CONTINO (1911) fait des analyses sur 21 échantillons de sols de l'Italie méridionale et 2 de l'Italie septentrionale, trouvant un minimum de manganèse de 0,03 et un maximum de 0,485, soit une moyenne de 0,17 de Mn^3O^4 . Il croit que cet élément est plutôt un agent de catalyse.

G. MASONI (1911-16) étudie l'action des composés de manganèse sur la végétation et conclut que « s'il est vrai que les composés de manganèse ont eu — à petites doses ou à doses élevées — une influence avantageuse, il semble que celle-ci puisse être attribuée plus particulièrement au radical-acide (pour SO^4Mn), car elle ne fut pas supérieure à celle du sulfate de sodium ou de calcium ».

MUNERATTI, MEZZADROLI et ZAPPAROLI (1913-14), étudiant l'influence des sels de manganèse surtout sur la production et la qualité industrielle des betteraves sucrières, ont des résultats négatifs et concluent que les sels de manganèse ajoutés exercent une action favorable seulement là où cet élément manque ou est

insuffisant, c'est-à-dire dans les cas les moins fréquents ou bien dans les milieux artificiels.

PUGLIESE ALFREDO (1913) trouve un rapport défini entre le fer et le manganèse, représentant l'optimum (1/2,5) pour la végétation et rendant vraiment bienfaisante la fumure manganique.

D'IPPOLITO G. fait des expériences avec le froment et la luzerne de trois ans, sur 3 parcelles.

Pour la luzerne, sur une 1^{re} parcelle de 1.146 m², on ajoute 23 kilos de manganose (carbonate naturel de Mn, contenant 35 % environ de carbonate pur), et sur l'autre de 1.080 m², on met 22 kilos de phosphomanganose (contenant outre 35 % de carbonate, 11 % d'anhydride phosphorique).

Ces doses représentaient 2 quintaux d'engrais à l'Ha de l'un et de l'autre. Une 3^e parcelle de 912 m² fut laissée sans fumure, comme témoin.

On a récolté :

	Foin quintaux	Corresp. à q. par Ha	Bénéfice net de plus
Parcelle (1.080 m ²) avec phospho-mang.	8,36	77,40	89,75 fr.
Parcelle (1.146 m ²) avec manganose . .	8,81	76,87	87,10 fr.
Parcelle (912 m ²) témoin	4,62	50,75	

Sur la luzernière labourée et fumée avec 6 quintaux de scories par Ha, on cultiva du froment, sur 2 parcelles de 497 m² chacune, l'une avec 15 kilos de manganose, et l'autre avec 15 kilos de phospho-manganose, à raison de 3 quintaux par Ha. Une troisième parcelle de 480 m² resta comme témoin.

On a récolté :

	Grain kg.	Corresp. à q. par Ha	Bénéfice net de plus
Parcelle (497 m ²) avec phospho-mang.	162	32,50	222,50 fr.
Parcelle (497 m ²) avec manganose . .	138	27,76	102,00 fr.
Parcelle (480 m ²) témoin	101	21,02	

Ces auteurs ont conclu que les résultats confirment l'utilité du manganèse ; d'autres parcelles, cultivées en froment, avec d'autres fumures, mêmes celles fumées avec du nitrate de soude, n'atteignirent pas la production avec du manganèse.

MONTANARI C. (1914) trouve une influence favorable du manganèse sur la nitrification.

Dr POLI (1913-15) fait des essais en rizière avec le manganèse. Il emploie 300 kilos par Ha d'oxyde (à 24,7 %) et 600 kilos par Ha, avec fumure riche en superphosphate et résidus de cornes et de sabots, ou en superphosphate et sulfate d'ammoniaque, et des

témoins, sans manganèse, avec les mêmes doses des autres engrais. Les rendements furent un peu supérieurs, mais ne compensèrent pas le coût élevé des fumures.

RICCI RENATO et BARBERA GIACOMO (1915) étudient l'action du bioxyde seul (300 kilos par Ha) et associé à un engrais ammoniacal ou à un engrais nitrique (quant. corresp. à 100 kilos par Ha de nitrate de soude 15-16 % N), sur le blé.

La fumure avec du bioxyde de manganèse seul a donné une progression de développement légèrement supérieure à celle du blé sans manganèse; les engrais azotés ne donnèrent pas de résultats différents avec l'addition de bioxyde de Mn; seul le manganèse a manifesté un effet utile dans la production des grains, tandis que pour le rendement en paille et balles, il a été plus avantageux associé au sulfate d'ammoniaque. Les récoltes donnèrent :

	1 ^{re} Série Grains	2 ^e Série Grains
Témoin	4.000 kg.	5.718 kg.
Avec bioxyde de Mn	4.375 —	5.497 —
— — + Nitrate Na	4.950 —	6.185 —
— — + Sulfate Amon.	4.050 —	5.100 —

GIANOSO ITALO (1915) essaya l'action des engrais catalytiques, en plein champ, sur du chanvre, dans 5 groupes de parcelles :

1 ^o Avec chaux.	
2 ^o Avec engrais catalytiques contenant respect.	7,32 de Mn ² O ⁴
3 ^o — — — — —	9,32 —
4 ^o — — — — —	7,02 —
5 ^o Témoin.	

On employa des doses de 243-339 kilos par Ha, tout le sol ayant reçu précédemment une bonne fumure azotée et phosphatée. La récolte maxima fut obtenue sur une parcelle témoin (13 tonnes par Ha de chanvre non roui), et la récolte minima (12 tonnes par Ha de chanvre non roui), sur une parcelle avec manganèse; les différences furent faibles sur toutes les parcelles et on conclut que l'action des catalytiques fut nulle.

CETTOLINI SANTE (1915) trouva une influence remarquable des sels de manganèse sur la vigne. Le permanganate agit davantage sur le poids du raisin et le sulfate sur la composition du moût. La formation des sucres fut influencée, accompagnée d'une production notable d'acides. Le raisin mûrit moins vite que sur les parcelles témoins, mais il présente un indice de maturation élevé. Les saccharomycètes, à la fermentation, donnent une production d'alcool élevée, supérieure aux autres échantillons et il ne se

manifeste dans le vin aucun indice de noircissement. Le vin fut limpide, de couleur paille, avec un parfum notablement développé dès sa première période de perfectionnement et une pureté de saveur notable et persistante.

Fumure	Engrais quint. par Ha	Raisins quint. par Ha	grappe Poids moyen	Moût		Composit. moût		Composition du vin			Rapport alc./glucos.
				Hectol. à l'Ha	% rendem.	Subst. sacch.	Acidité tot. o/oo	Alcool o/o	Acidité o/oo	Extrait o/oo	
Témoin . .	—	59,5	53	29,14	48,97	21	» 5,25	13,10	5,62	21,80	0,622
MnO ⁴ K . .	1,5	54,0	113	30,18	55,80	21,30	7,50	13,60	6,37	22,90	0,6384
— . .	1,0	71,0	94	42,14	59,35	23	» 6	14,50	5,90	21,50	0,6304
MnSO ⁴ . .	2,0	60,0	94	44,70	74,51	23,40	7,75	14,70	5,90	23	» 0,6382
— . .	1,0	68,0	87	38,62	56,75	22,30	6	14,10	6,15	22,50	0,6322

FRANCE

Les premiers essais très démonstratifs avec manganèse comme fertilisant en grande culture dans des conditions remarquables de précision, furent faits, en 1905, par G. BERTRAND et THOMASSIN. On ensemença de l'avoine sur un sol argileux, faiblement calcaire, contenant 0,024 % de manganèse soluble dans l'ac. acétique bouillant au centième, et 0,033 % de Mn soluble dans l'ac. chlorhydrique conc.-chaud.

Chaque parcelle avait 2.000 mq, et a reçu 200 kilos de superphosphate (à 15 % de P² O⁵) et 75 kilos de sulfate d'ammoniaque (à 20,5 % N). La parcelle en expérience reçut 50 kilos de sulfate de manganèse à 31,58 % Mn.

	Sans manganèse	Avec manganèse
	— kg.	— kg.
On récolta, poids total	1.290	1.580
— à l'hectare	6.450	7.900

Poids après battage :

Poids du grain	518	608
— — à l'hectare	2.590	3.040
— de la paille et des balles	768	968
— — à l'hectare	3.840	4.840

	Sans manganèse	Avec manganèse
<i>Analyse du grain :</i>		
Poids de l'hectolitre	44 kg.	46 kg.
Eau à + 110°.	17,48 %	16,85 %
Cendres	2,82 —	2,88 —
Manganèse.	0,004 —	0,004 —
Azote total.	1,61 —	1,58 —

Différence en faveur du manganèse :

Pour l'ensemble de la récolte	22,5 %
Soit pour le grain	17,4 —
Soit pour la paille.	26,0 —

Par une addition faible de sulfate de manganèse correspondant à 15 kilos environ de métal par hectare, on eut une augmentation de 450 kilos de grains et de 1.000 kilos de paille, sans compter les racines restées dans le sol, où elles se transforment en humus nutritif pour les récoltes suivantes.

Il est à remarquer que le poids de l'hectolitre est sensiblement supérieur avec manganèse, et que la proportion de manganèse du grain n'a pas été modifiée.

L'expérience fut répétée plusieurs fois avec le même succès. On peut citer encore les bons résultats obtenus pour l'*avoine*, dans les essais de MM. THOMASSIN L., à Puiseux, avec un excédent de récolte à l'Ha, de 780 kilos de grain avec manganose et 742 kilos de grain avec chaux manganésée; JANNIN H., à Corcelotte, avec un excédent de 1.400 de grain et 1.700 de paille avec chaux manganésée, etc., etc.

Pour montrer l'intérêt des expériences faites dans des conditions si précises, nous pouvons citer, pour d'autres *fertilisants catalytiques*, qu'avec le bore (acide borique) AGULHON a eu en France, pour le *Maïs*, des augmentations de récolte de 50 % poids sec, et 39 % avec des doses respectives de 28 kg. d'acide borique et 36 kg. par hectare.

RIVIÈRE et BAILHACE (1913) ont fait des essais en 1906 avec d'autres substances catalytiques. L'emploi du Vanadate d'ammonium, du Borate, du Fluorure et de l'Arseniate de sodium, augmente le rendement des céréales dans la proportion de 10 %.

Les sels de Lithium, de Cesium et de Rubidium ont même eu un effet encore plus grand sur les récoltes de *betteraves*.

Dernièrement A. GAUTIER et CLAUSMANN (1919) ont constaté une influence favorable du Fluor sur la végétation.

Pour le *blé*, M. LORRE (C.-du-N.), avec 200 kilos de chaux manganésée à l'Ha, a eu un excédent de récolte à l'Ha, de

500 kilos de grain et 1.000 kilos de paille et avec manganose (200 kilos à l'Ha), de 600 kilos de grain et 1.000 kilos de paille; M. VIEILLE E. (Doubs), avec 250 kilos manganose (avec du fumier), a eu un excédent de 750 kilos de grain et 500 kilos de paille, etc.

Pour l'orge, M. DAUNY (C.-du-N.), avec 200 kilos de chaux manganésée à l'Ha, a eu un excédent de récolte (à l'Ha), de 600 kilos de grain et 1.200 de paille, et avec 200 kilos de manganose (à l'Ha), de 700 kilos de grain et 1.400 de paille; M. MERDRIGNAC (C.-du-N.), avec phosphate et 200 kilos de manganose a eu un excédent de 3.000 kilos de grain et 130 kilos de paille, etc.

Pour les *betteraves*, on peut citer les essais de MM. JEANNIN PAUL (Doubs), qui, avec 500 kilos de chaux manganésée à l'Ha, a eu un excédent de récolte à l'Ha, de 3.000 kilos; MOULIN-C. (Indre), avec 200 kilos de chaux manganésée a eu un excédent de 5.460 kilos; DAUNY (C.-du-N.), avec 200 kilos de chaux manganésée a eu un excédent de 6.348 kilos, et avec 200 kilos de manganose, un excédent de 8.180 kilos; SIMPLOT CH. (Besançon), avec 400 kilos de manganose a eu un excédent de 18.400 kilos à l'Ha; COULAND M. (Doubs), avec 400 kilos de chaux manganésée, a eu un excédent de 15.000 kilos, etc., etc.

Pour les *pommes de terre*, MM. DONIO (C.-du-N.), avec 200 kilos de chaux manganésée, a eu un excédent de 6.000 kilos, et avec 200 kilos de manganose, de 5.500 kilos; DAUNY (C.-du-N.), avec fumier et 200 kilos de chaux manganésée, a eu un excédent de 9.080 kilos, et avec fumier, plus 200 kilos de manganose, un excédent de 8.180 kilos; HUOT FR. (Montfaucon), avec fumier et 250 kilos manganose, a eu un excédent de 17.500 kilos, etc., etc.

MALPEAUX, à l'Ecole d'Agriculture de Berthonval, n'observa aucune action du sulfate de manganèse sur l'avoine et sur l'orge; il y a eu cependant un léger accroissement.

BOULANGER E. (1912) fit une série d'expériences en pots avec des sels de manganèse :

En 1908, sur les pommes de terre;

En 1909, sur les pommes de terre et l'orge de brasserie;

En 1910, sur l'avoine, les pois et le trèfle;

En 1911, sur les plantes potagères.

Les premières expériences sur les *pommes de terre* confirmèrent l'action favorable des sels de manganèse; sur l'orge de brasserie l'action du chlorure de manganèse fut nulle dans la plupart des cas.

Les engrais potassiques furent un bon adjuvant de l'action du manganèse, qui seul n'exerça aucune influence sensible sur les

pois, l'*avoine* et le *trèfle*. Ces résultats expliqueraient certains insuccès dans l'emploi des engrais manganésés.

Dans les cultures potagères, le sulfate de manganèse a eu une action *considérable* sur la *carotte*, le *céleri*, la *laitue*, l'*oseille* et la *betterave* ; l'action fut sensible sur les *épinards*, douteuse ou nulle sur l'*oignon*, la *chicorée* et le *haricot*.

GAROLA (1907), à Chartres, fit des expériences intéressantes avec des résultats remarquables, sur le *lin*, où le poids des racines, capsules et graines fut doublé avec manganèse, et le poids des tiges sensiblement accru.

Le même auteur a obtenu, sur la betterave à-sucré, un rendement en sucre de : 378 grammes au mètre carré avec témoin ; 475 grammes au mètre carré avec chlorure de Mn ; 586 grammes au mètre carré avec sulfate de Mn, avec 3 gr. 5 de Mn par mètre carré comme seule fumure.

GAROLA conclut que les sels de manganèse et surtout le chlorure, ont eu une action très favorable, donnant un surcroît de 46 % avec le chlorure et 24 % avec le sulfate ; celui-ci a eu l'avantage d'augmenter la richesse en sucre et en matière azotée. Sur l'initiative du Professeur d'Agriculture de l'Aveyron, M. MARRE (cité par ROUSSET, 1909), plusieurs cultivateurs firent des expériences sur 50 champs d'essais, sur le *maïs* et les *pommes de terre*. Les résultats pour le *maïs*, à cause des conditions défectueuses sous le rapport du contrôle, furent considérés comme incertains, mais pour les *pommes de terre*, en employant des doses de 200-250 kilos de carbonate de manganèse ou de 150-200 kilos de chaux manganésée on eut les récoltes suivantes :

VALEUR DE LA RÉCOLTE A L'HECTARE

Témoin	210 »
Avec carb. Mn.	245 »
	280 »
Avec chaux mang	700 »
	840 »
	841,10
Fumier seul	252,75
Superphosph. et nitrate	280 »
Fumier + carb. de Mn.	348,25
Fumier + chaux mang.	315 »

Pour les *prairies naturelles et artificielles*, bien avant l'étude scientifique du rôle du manganèse, les paysans de Las-Cabesses, (où se trouvent les mines de carbonate de Mn) employaient les

résidus d'extraction pour fertiliser leurs prairies, attribuant leur influence uniquement à la chaux.

M. DE TERSAC (à St. Girons) fit des essais avec du carbonate de Mn et de la marne, et eut un excédent de récolte, avec manganèse, de 30 %.

M. TRINQUIER, dans le Midi, a vu passer sa récolte de foin de 3.990 kg. à l'hectare, à 4.100 kg. et 4.320 kg. avec carbonate des manganèse naturel et calciné.

BRICAND, DELORME et LEBLANC (prof. d'agric. dans l'Indre), dans leurs essais, obtinrent une augmentation remarquable de production en présence de Manganèse, le premier sur *pommes de terre et trèfle*, le second sur *avoines et asperges*.

DELORME, sur l'orge de brasserie, n'a pas obtenu de différence de rendement, mais le grain obtenu avec manganèse, était plus gros, plus nourri et plus blanc, ce qui est une qualité pour l'orge de brasserie.

Pour les asperges, pendant trois ans et sur des sols différents, on constata les avantages du manganèse et de la chaux manganésée, récoltant sur des parcelles de 4 ares :

Sans engrais	152 kg.
Avec 30 kg. de chaux mang.	205 —
Avec 30 kg. de manganose.	170 —
Avec 30 kg. de scories + 6 kg. de sulfate pot.	167 —
Avec 40 kg. de cendres de bois	167 —

Pour les vignes, FONTAINE (prof. d'agric., Charente), obtint :

1.100 kg. de raisins à l'hectare, sans Mn	
820 — — — — —	avec chaux mang.
1.200 — — — — —	avec carbonate de Mn.

et chez M. LAGRIFFOUL, à Comprégnac, dans un vignoble fumé avec 20.000 kg. de fumier à l'Ha, on récolta :

Dans la parcelle témoin	10.000 kg.
Dans les parcelles manganésées	12.000 —

LABERGERIE (1913), fit aussi des essais sur la vigne avec des engrais manganésés. Les meilleurs résultats furent constatés avec la chaux manganésée (le sol était pauvre en chaux) qui donna une augmentation de récolte de 13 %, avec accroissements remarquables du poids moyen du raisin et des rendements en moût.

RAY J. et PRADIER (1909) eurent des résultats favorables avec du nitrate d'uranium et du sulfate de manganèse, en arboriculture fruitière.

BARTMANN (1910) fit des essais dans une terre sableuse légère,

silico-calcaire, pauvre en éléments fertilisants. Des doses de 200 à 400 kg. à l'Ha, de manganose ou de chaux manganésée furent les plus avantageux; les navets, les pois et les haricots furent précoces et plus développés en grosseur avec le manganèse.

On constata que le manganèse hâte la germination et améliore sensiblement la qualité des produits.

CROCHETELLE (1913), étudia l'influence de sulfate de manganèse sur la germination sur Betteraves, Avoine, Pois et Colza. La dose la plus favorable à la germination fut celle de 5/10.000, ensuite celle de 8/10.000

Cet auteur constata: 1) que le manganèse favorise la germination; 2) que toutes les graines ne sont pas influencées au même degré: la germination du trèfle diminue quand la dose augmente, les céréales restent indifférentes; 3) dans une terre argilo-calcaire, le sel agit de deux façons bien nettes: à la dose de 2 ‰ c'est le manganèse qui joue le rôle d'excitant pour favoriser la germination; à doses plus élevées (8-10 ‰) on observe également une végétation plus belle due probablement aux modifications apportées par l'acidité du sol.

RUSSIE

L'étude du manganèse comme engrais a fait l'objet d'une Thèse, de KANTER (1903, à St. Petersburg).

ANGLETERRE

C'est à partir de 1903, qu'on commence aussi en Angleterre d'étudier l'utilisation du manganèse en Agriculture, avec HILLS.

VOELCKER (1904) publie les expériences de cultures en pots, faites en 1903, sur le *blé*, et sur l'*orge*, avec divers sels de manganèse:

Oxyde: MnO^2 ; Mn^3O^4 ; Chlorure; iodure; carbonate; nitrate et phosphate.

Les doses employées correspondaient à 251 kg. à l'Ha. Dans la première série d'essais sur le blé, l'augmentation de récolte fut sensible avec: sulfate, chlorure, phosphate et oxyde salin.

Le nitrate de Mn donna plus de paille, au détriment du poids de grains.

Sur l'*orge* les oxydes n'eurent aucun effet, mais les autres sels, furent fertilisants.

Refaites, seulement avec du sulfate de manganèse, les expériences donnèrent:

	BLÉ		ORGE	
	grains	paille	grains	paille
Témoin sans Mn.	13,6	21,8	7,2	9,3
Avec 25 kg. à l'Ha.	15,8	26,2	7,5	11,1
Avec 50 —	15,6	25,9	8,0	10,2
Avec 100 —	13,4	22,4	8,1	11,2

Les résultats concordent avec ceux du Japon : au-dessus de 50 kg. à l'Ha, l'action devient nuisible.

DAM W. (VAN) fit des expériences en 1907, et constata que les plantes développées dans des *solutions* avec sulfate de manganèse avaient des feuilles plus vertes qu'à l'état normal.

MISS BRENCHEY (1910-1914) obtient, sur l'orge, des résultats qui confirment ceux d'Aso (Japon) : les concentrations supérieures à 1/100.000 ont une influence retardatrice sur la croissance, les racines se colorent en brun, et les feuilles se décolorent, les feuilles inférieures des plantes recevant plus de poison, commencent à avoir des taches brunes.

CHITTENDEN T. J. (1915) étudie l'effet du sulfate de manganèse sur la production des *navets*. Les parcelles-témoin donnèrent un poids total des plantes de 148,13 kg. avec 213 gr. de poids moyen par plante, et celles avec sulfate de manganèse + tourbe = 154,94 kg. avec un poids moyen par plante de 263 gr.

BELGIQUE

MICHEELS ET HEEN (1905) dans leur étude sur la germination, constatèrent une stimulation prononcée en solution colloïdale de manganèse.

GRÉGOIRE, HENDRICK ET CORPIAUX (1907), sur *betteraves*, avec 10 et 50 kg. de sulfate de manganèse à l'Ha, obtinrent une diminution légère des rendements en poids, mais la teneur en sucre des racines fut augmentée, de sorte que les rendements en sucre sont identiques entre les parcelles. Pour les *pommes de terre*, on eut un bénéfice de 21 frs à l'hectare avec une variété (Goldammer) et une perte de 7,50, avec une autre (Jeffe).

MOLINARI ET LIGOT (1907,, sur *avoine*, obtinrent une augmentation appréciable des récoltes, avec du sulfate de manganèse, dans des pots, contenant de 0,01 à 0,07 % de Mn, avec ou sans addition simultanée d'engrais.

SUÈDE

FEILITZEN, sur tourbières, *très acides*, à Flahult (Suède) eut des résultats incertains pour l'avoine, avec 10 kg. de sulfate de manganèse par Ha.

	Grains	Paille
Sans manganèse on récolta. .	1.415 kg.	2.430 kg.
Avec manganèse on récolta. .	1.345 —	2.422 —

La cause est peut-être due à l'acidité du terrain.

HOLLANDE

VAN STEYN et BURGERS (cité p. BARTMANN), font des essais sur le *Mais* sur des parcelles d'un jardin, avec de la solution de sulfate de manganèse, correspondant à 6 kg. par Ha.

Le développement des feuilles, fleurs et fruits fut plus avancé et le rendement fut augmenté de 50 %.

HUDIG (1912) étudia la « maladie de l'avoine », qui se manifesta dans les provinces de Groningue (Hollande) sur des terres sablo-humiques, à la suite d'une fumure alcaline prolongée, et constata une action assainissante avec le sulfate de manganèse.

BOHÈME

STOKLASA de Prague fit une série d'études remarquables sur l'importance physiologique du manganèse et de l'aluminium sur la germination et le développement des plantes.

L'étude de ce savant comporta trois sortes de cultures :

- 1° dans des solutions aqueuses,
- 2° dans des caisses de végétation,
- 3° dans des champs d'expériences.

3/1000 et même 2/000 du poids atomique en grammes du manganèse, (resp. 0 gr. 1648 et 0,1099 de Mn sous forme de sulfate, chlorure ou nitrate dans un litre de solution nutritive) exercèrent une action toxique sur les plantes qui ont servi : blé, orge, seigle, maïs, sarrasin, avoine, pois, etc. et ont gêné leur développement. 1/1000 de Mn ou Al, dans 1 litre de solution nutritive, a augmenté la production ; mais les meilleurs résultats, avec une « augmentation étonnante » furent obtenus avec 1/2000 de Mn.

On trouva plus de Mn dans les feuilles, chose qui dénoterait une fonction particulière dans l'assimilation et la désassimilation et dans la photosynthèse.

Sur *betteraves sucrières*, ce savant a obtenu des augmentations de rendements, avec le manganèse, de 15-20 %, et de 30-50 % quand on associa le sulfate d'aluminium au sulfate de manganèse.

Ces deux sels associés, à doses convenables, accrurent — plus que chacun de ces métaux isolés — les récoltes de blé, seigle, avoine, et sarrazin.

Des expériences récentes ont établi que le *houblon* a besoin de Mn et d'Aluminium pour prospérer; on a remarqué que les meilleures espèces de houblon contiennent toujours plus de Mn et d'Al. que les mauvaises, et en Bohême, dans la pratique agricole, le mangano-superphosphate est employé pour améliorer la qualité du houblon.

Stoklasa fit aussi des essais avec l'Aluminium (sulfate) sur *betteraves sucrières*.

Engrais ajoutés : chaque parcelle (5.000 m²) reçut 1^o par hectare : 50 kg. d'anh. phosphorique à l'état de superphosphate ; 60 kg. d'Azote, en nitrate de Sodium et 80 kg. de potasse à l'état de chlorure de potassium ; 2^o on ajouta en outre 9 kg. d'aluminium (sulfate).

RÉSULTATS :

		Sans aluminium	avec 9 kg. d'alum.	
		kg. à l'Ha.	kg. à l'Ha.	à l'Ha.
1 ^{re} série.	pois des racines . . .	35.800	36.100	} sucre en plus 124 kg.
	augmentation . . .		300	
	sucre total . . .	6.193	6.317	
Augmentation sucre . . .				124 kg.
2 ^e série.	pois des racines . . .	36.200	38.000	} 373 kg.
	augmentation . . .		1.800	
	sucre total . . .	5.973	6.346	
Augmentation sucre . . .				373 kg.

AUTRICHE

FALLADA et GREISENEGGER (1915) firent des expériences de fumure sur des *betteraves sucrières* en pots, avec peroxyde ou sulfate de manganèse à raison de : 25, 50, 100, 150, 300, 600 kilos par Ha.

Les auteurs conclurent de leurs expériences que :

1^o Le manganèse est capable d'augmenter le rendement de la *betterave sucrière* ;

2^o L'effet productif de chaque forme de Mn est limité à une certaine dose, au delà de laquelle il devient négatif ;

3° Une dose de Mn trop forte est plus nuisible à la racine qu'aux feuilles de la betterave.

GREISENEGGER (1917), dans une autre série d'expériences sur betteraves sucrières porte-graines de 2^e année, avec du sulfate de manganèse, employa 15 pôts remplis de sable avec tourbe, 24 litres de solution nutritive de Knop et sulfate de manganèse, 25 kilos de mang. par Ha à 5 pots ; 4 × 25 kilos de mang. par Ha à 4 pots ; témoins 5 pots.

La dose la moins forte de manganèse n'eut aucun effet sensible sur le rendement en glomérules, mais par contre un effet reflexe qui *augmenta un peu la richesse saccharine* des betteraves obtenues des dits glomérules. La dose la plus élevée de Mn, accrut nettement la production de glomérules, qui toutefois donnent naissance à des betteraves d'un rendement moindre en poids et en sucre.

Il ne faut donc pas dépasser, dans la fumure au Mn, la limite : pour cela des expériences nombreuses sont nécessaires pour déterminer si cette limite est la même pour toutes les saisons et, éventuellement, pour les différentes variétés de betteraves.

ALLEMAGNE

D^r CLAUSEN-HEIDE (1896) employa le sulfate de manganèse et le sulfate d'aluminium pour combattre, en Allemagne, une maladie de l'*avoine* (jaunissement des feuilles).

Il employa 640 kilos de sulfate de Mn sur un hectare, et sur un autre du sulfate d'aluminium, et constata une influence nettement favorable avec manganèse.

La récolte fut par are	{	sans Mn . .	5,74 kg de graines
		avec Mn . .	19,25 —
		avec Al. . .	6,75 —

GÖSSL (1905) étudia aussi l'influence du manganèse.

SIGMUND (1906-07) constata une influence favorable sur la germination des *petits pois*, avec une solution de 0,5 % de SO⁴Mn. La germination de *colza* et *navettes* fut diminuée.

RHODIN (1908), dans la première série d'essais, en 1903, sur l'*avoine*, employa 50 kilos d'acétate de Mn, ou 30 kilos de benzoate de Mn par parcelles de 100 m².

Il eut des résultats négatifs.

Dans la deuxième série d'essais, aussi sur l'*avoine*, avec 1 kilo de superoxyde de Mn par 100 m², l'action ne fut pas non plus favorable.

Dans la troisième série, on employa le sulfate de manganèse en solution à raison de 6 kilos par Ha.

Pour les *pommes de terre*, en terre de jardin, riche en azote, l'essai échoua. Le contenu en amidon fut de 1 % en plus, mais la récolte en tubercules diminua.

Pour le *tabac*, sur sol riche en azote, le résultat fut aussi sans succès.

NAMBA (1908) constata une action favorable sur *oignons* avec 22 kilos de sulfate de manganèse à l'hectare.

LEIDREITER (1912) fit aussi des essais sur : *avoine*, *betterave*, *fèves* et *pommes de terre*; les résultats sont meilleurs dans les terres riches en humus.

A. CLAUSEN (1912), après une nouvelle série d'expériences, conclut à l'influence stimulante des sels de manganèse, sur *avoine*, *moutarde*.

PLEIFFER et BLANCK (1912) entreprirent une série d'expériences en pots et en pleine terre. De la première série d'essais faits en 1910, en pots, avec de l'*avoine*, en employant le carbonate de manganèse (à 33,69 % Mn) ou le sulfate de Mn (à 14 % Mn), on ne peut pas tirer de conclusions pratiques, mais les analyses des récoltes confirmeraient l'action stimulante du Mn : on constata une légère augmentation dans l'assimilation des matières nutritives du sol. En 1911, on fit des essais avec des betteraves fourragères, sur un ensemencement d'avoine interrompu pour non-réussite.

Les résultats démontrèrent une action favorable sur la récolte, aussi bien que sur l'assimilation azotée.

L'augmentation de récolte oscilla entre 30 à 127 quintaux par Ha, le maximum avec 61 kilos de sulfate de Mn.

ALLEMEYER (1912) étudia l'influence du Mn sur la germination, pour : le seigle, l'orge, le blé et le pois, avec sulfate, carbonate et bioxyde de Mn, avec les doses : 0,001 %, 0,005 %, 0,01 %, 0,02 %, 0,05 %, 0,1 %.

Sur le *seigle*, l'action ne fut ni nocive, ni favorable; la croissance en longueur fut influencée avec l'optimum 0,02 %, mais la dose de 0,05 % fut toxique. Le poids augmentait avec la concentration en Mn.

Sur le *blé*, les doses de 0,05 — 0,01 retardèrent la croissance, mais la germination ne fut pas influencée; — pour la longueur, l'optimum fut de 0,01 %.

Sur l'*orge*, l'influence du Mn fut nocive sur la croissance en longueur avec sulfate de Mn; le chlorure se montra neutre.

La germination du *pois* ne fut pas influencée, mais pour le

développement des germes, les additions inférieures se montrèrent favorables, 0,01 % neutre et les proportions plus concentrées furent nocives.

Les oxydes de Mn furent presque sans action sur le seigle et le blé.

Les expériences avec de la terre arable (vases en zinc), sur *pois* et *moutarde*, donnèrent avec Mn une augmentation des récoltes, plus sensible avec le chlorure de Mn ; le sulfate et le carbonate de Mn eurent un effet égal.

Les cendres des pois, sans addition de Mn, contenaient la même quantité de Mn que les plantes additionnées des plus grandes quantités de Mn (comme dans les expériences sur avoine de GAB. BERTRAND et THOMASSIN, en France).

Les cultures de moutarde, sur sable, ne furent pas influencées avec Mn.

ALLEMMEYER constata que les sols fertiles sont riches en manganèse et que toutes les plantes sont capables d'assimiler le manganèse qui se trouve dans le sol. Tout en reconnaissant qu'il résulte des expériences que les composés de Mn ont une influence stimulante sur la croissance des plantes, il conclut que le Mn comme engrais n'a aucune importance, parce que toutes les terres en contiennent et peuvent l'assimiler en présence des matières humiques qui aident la dissolution de ses composés. Par le fumier et les scories Thomas — qui contiennent du Mn — on donnerait au sol assez de Mn. Cet auteur reconnaît la nécessité d'étudier mieux ces éléments, considérés, jusqu'à présent, comme secondaires — parce que trouvés à l'état de traces — pour comprendre les innombrables processus intéressants dans le sol et dont dépend la croissance des plantes.

SCHULZE (1915) a fait des essais avec des sels de Mn, sur la betterave sucrière. L'action la plus favorable a été obtenue avec le phosphate de Mn, et le phosphate de Mn associé avec le sulfate d'aluminium. De faibles doses de nitrate de Mn ont donné le plus fort rendement. L'action stimulante du Mn consistait surtout dans l'augmentation du poids des racines et de la richesse saccharine.

H. VOGELER (1916) a étudié l'action du manganèse, du fer et du cuivre sur la croissance des plantes :

1° Il ne constata pas d'effets stimulants sur les cultures aqueuses avec : *avoine*, *lupin* et *fève*.

La dose employée pour le Mn fut de 0,482 par litre.

L'effet toxique fut plus grand pour le cuivre parmi ces 3 éléments.

2° Pour les expériences en pots, le fer et le cuivre diminuèrent

faiblement la production de l'*avoine*, surtout dans le sable, tandis que le manganèse n'eut pas d'effet.

Les *lupins* furent favorisés seulement par le fer et le cuivre.

3° Dans les *champs*, les 3 métaux n'ont pas eu d'effet pratique.

POPP M. (1916) fit des expériences concernant l'emploi des scories manganésées « Manganschlacke » comme engrais.

L'analyse des scories — sous-produits de la fabrication du ferro-manganèse et de la fonte spéculaire « Spriegel » — donna :

Manganèse.	18-24,4	%
Acide silicique.	30,5-32,26	—
Alumine.	9,8	—
Chaux.	33,4	—
Magnésie.	6,3	—
Soufre.	1,2	—
Fer.	traces	

Le manganèse est insoluble dans l'eau, mais se dissout petit à petit dans les acides faibles. Dans les expériences avec *avoine* en pots, les scories augmentèrent le rendement en grains et paille. A faibles doses (0,5 — 1 g. de Mn) le sulfate de Mn augmenta les *rendements* plus que les scories, mais à doses plus élevées (2,5 — 5 g.) l'effet fut inverse : la scorie augmente davantage les rendements en grains, que ceux en paille. Tout dépend des doses, de la solubilité du Mn et probablement de la nature du sol et de sa teneur en Mn.

ULRICH K. (1917) étudia l'influence du Mn sur la teneur en azote des betteraves à sucre, sur 4 séries de parcelles :

Les premières reçurent 150 kilos de sulfate de Mn plus 200 kilos de sulfate d'Al. ;

Les deuxièmes reçurent 150 kilos de peroxyde de Mn ;

Les troisièmes reçurent 48 kilos de phosphate de Mn ;

Les quatrièmes sans fumure.

Ces doses avaient donné un excellent résultat dans une expérience antérieure ; le Mn paraissait favoriser surtout le feuillage des betteraves et retarder ainsi la maturité.

RÉSULTATS. — Rendement en racines et en sucre

	Racines à l'Ha.	Richesse saccharine	Sucre à l'Ha.	Proportion %
Parcelle 1 (sulfate) . .	31.000 k.	15,6 %	4.800 k.	110,4
— 2 (peroxyde) . .	30.000 —	15,7 —	4.730 —	108,7
— 3 (phosphate) . .	23.800 —	16,0 —	3.800 —	87,0 (toxique)
— 4 (sans Mn) . .	26.800 —	16,2 —	4.348 —	100,0

La fumure avec manganèse a augmenté notablement l'azote total, l'azote ammoniacal et les amides, mais pas l'azote protéique.

EHRENBERG P. et SCHULTZE K. (1917), sont mentionnés aussi (Chem. Abs.) pour avoir étudié la fertilisation avec manganèse.

SUISSE

C. DUSSERRE (1913) donne des résultats d'expériences poursuivies pendant huit ans (1906-1912) en Suisse.

Les essais, où le manganèse s'est montré favorable, ont donné :

RÉCOLTES

		Sans Man- ganèse	Avec sul- fate de Mn	Augmen- tation
		kg.	kg.	kg.
1907, betteraves. . .	racines	113.650	117.900	4.250
	feuilles	28.500	30.100	1.600
1908, avoine.	grains	1.910	2.035	125
	paille :	4.040	4.310	270
1911, betteravse. . .	racines	81.033	86.217	5.184
	feuilles	12.717	12.717	—

Quant à l'influence sur les produits récoltés, l'analyse a donné :

	Sans Mn	Avec Mn
En 1905, fécule (pomme de terre.	14,90 %	15,12 %
En 1906, blé, poids à l'hectolitre.	79,2 kg.	80,3 kg.
En 1907, betteraves à sucre	7,0 %	7,8 %
En 1909, pommes de terre (fécule).	16,8 —	16,9 —
En 1911, betteraves-sucre	6,8 —	7,0 —

Donc, le Mn a augmenté légèrement la teneur en sucre ou fécule, ou le poids de l'hectolitre du grain récolté.

Dans les expériences de 1913, sur *blé*, l'action du Mn fut nulle, et sur *pommes de terre*, la récolte fut généralement plus forte avec manganèse.

On employa :

- Sulfate de Mn pur, 50 kilos à l'Ha ;
- Sulfate de Mn pur, 12,5 sulfate d'aluminium ;
- Chaux manganésée, 200 kilos à l'Ha ;
- Manganose, 200 kilos à l'Ha.

ESPAGNE

DE GREGORIO ROCASOLANO A. (1916) étudia l'action du manganèse, comme catalyseur des réactions biochimiques, sur la flore microbienne du sol. Nous reviendrons sur ces expériences plus loin.

AMÉRIQUE (E.-U.)

La majorité des expériences des auteurs américains ont été faites au laboratoire, et ont porté sur l'action physiologique du manganèse.

(On trouvera, à l'interprétation des résultats, les conclusions de : SCHREINER, REID, SULLIVAN, ROBINSON, SKINER, WILCOX, KELLEY, MC COOL, HEADDEN, JOHNSON, MC DONNEL, GREAVES, etc.).

MC CALLUM, W. B. (1919) remarque une accélération de la formation des tubercules quand les *pommes de terre* étaient traitées avec une solution de chlorure de Mn.

MC COOL, M. (1913) remarque une faible stimulation pour la longueur des racines du *pois*, mais pas d'effet pour les feuilles.

Une solution contenant 15 p. pour 1 million de chlorure de Mn est toxique, et 30 p. pour 1 million empêchent complètement la croissance des racines.

Les sels nutritifs réduisent, dans les cultures, la toxicité du manganèse.

HEADDEN, W. P. (1915) trouve le Mn dans le blé, quelle que soit sa provenance, indépendamment des conditions de sol et de climat. Ni les fumures, ni les quantités d'eau fournies n'augmentent la teneur en manganèse du grain, dont ce métal est un élément essentiel.

TOTTINGHAM, W. E. et BECK, A. J. (1916) constatèrent une augmentation des récoltes de *blé*, en solution nutritive avec des doses faibles de chlorure de manganèse.

Ces deux auteurs trouvent, en ce qui concerne l'*appareil radical*, que le chlorure de Mn, même à petites doses, est nuisible et annule complètement les effets positifs du chlorure ferrique. Pour les *parties aériennes*, le chlorure manganoux à petites doses paraît stimuler la plante à un développement plus rapide.

S. MC HARGUE (1914) étudie la présence et la signification du manganèse dans l'enveloppe de différentes graines.

Il trouve dans le tégument séminal qui entoure immédiatement l'amande ou les cotyledons des graines, une proportion de Mn plus grande que celle contenue dans les couches plus extérieures.

Chaque fois que le Mn se trouvait présent en quantités appréciables l'épreuve de l'oxydase (avec sol. gaïac.) donnait une réponse positive. L'auteur rapprochant les résultats obtenus de ceux de BERTRAND et d'autres, confirme l'existence d'un rapport étroit entre le *manganèse et les oxydases* chez les plantes et croit que les oxydases jouent un rôle important dans la sélection, la combinaison et l'accumulation des matières de réserves dans l'amande des graines et que le manganèse concourt à stimuler les diastases qui décomposent les matières grasses, les amides, les sucres, etc., et les rendent plus promptement assimilables par les jeunes plantes pendant la première période de leur développement.

Le même auteur publie, en 1919, une étude sur les effets du manganèse sur la croissance du blé, et analyse en même temps des scories Thomas qu'il considère comme une source de manganèse pour les applications agricoles.

En *culture aqueuse*, le manganèse en dilution appropriée, stimula le développement du blé et accrut ses dimensions ainsi que la teneur du grain en azote.

En *culture en pots*, les meilleurs résultats furent obtenus avec 5 grammes de carbonate de Mn, pour 8 kil. 500 de terre (0,028 % de Mn); quand la plante reçut du Mn, les feuilles se dressaient plus vertes, sans Mn le blé manquait de chlorophylle et n'était pas vigoureux. A la maturité, on trouva une augmentation de poids de 135 %.

L'auteur analyse quelques échantillons de scories Thomas et y trouve une moyenne de 5 % de Mn; il en déduit que l'effet favorable produit par cet engrais sur quelques récoltes est dû, dans certains cas, à la présence du manganèse, ainsi qu'aux autres éléments apportés par les scories : Phosphore et Calcium.

DEATRICK, F. P. (1919) étudia dernièrement l'effet des composés du manganèse sur les sols et les plantes.

En solution, le manganèse (sulfate) se montra toxique pour les germes de blé; les sels nutritifs et l'aliment emmagasiné dans la graine diminuent ou annulent la toxicité. Dans les expériences sur le *blé*, dans le sol (terre d'alluvion, limoneuse), les plantules furent stimulées avec 10 p. 1 million de Mn, et la récolte fut plus grande avec sulfate de Mn seul qu'avec addition de carbonate de calcium. On trouva plus de Mn dans les feuilles jaunes (effet toxique de Mn, qui fait aussi brunir les racines. Les résultats concordent avec les conclusions de Woods (1899) qui avait montré que la chlorophylle est détruite rapidement et transformée en

xanthophylle (jaune) par les oxydases dont l'élément actif est le Mn.

L'auteur conclut que le Mn stimule — à faible concentration — la croissance des plantes et augmente le pouvoir oxydant des racines. Les sels de Mn ajoutés au sol, augmentent le pouvoir oxydant de celui-ci envers les matières organiques. Les sols avec chaux ont absorbé et précipité plus de Mn (à l'état de MnO^2).

KOCH G. et RUSSEL B. J. (1919) faisant des expériences sur les cultures de *Digitale* (*Digitalis purpurca*), constatèrent que l'engrais manganique (sulfate) sans augmenter la croissance de la digitale, a intensifié son *action physiologique*.

Interprétation des résultats obtenus avec le manganèse.

Son action comme fertilisant.

De toutes les expériences conduites avec méthode et précision, dans tous les pays et portant sur toutes les espèces de végétaux, se dégage la conclusion *que le Manganèse a une action favorable sur leur développement, sur les récoltes et sur les produits récoltés.*

Dans les cultures liquides, en doses convenables, le Manganèse a stimulé la germination et le développement des plantes.

Dans les cultures en terre (pots ou champs), les essais ont porté sur : Céréales, Légumineuses, Betteraves, Pommes de terre, Lin, Vigne, Tomates, Asperges, Oignons, Tabac, Plantes ornementales et Fleurs, Arbres fruitiers, Prairies, et pour la majorité des cas, les récoltes ont été augmentées avec manganèse. Les produits récoltés ont donné à l'analyse plus d'amidon % pour les pommes de terre, un poids élevé à l'hectolitre pour les graines, le grain d'orge (pour brasserie) plus gros, plus blanc et plus nourri, plus de sucre dans les betteraves et dans les raisins.

On voit donc que le Manganèse, en doses minimes, peu coûteuses peut être très utile et rendre de grands services à l'Agriculture. Nous avons vu qu'au début, on avait objecté que le sol contient généralement assez de manganèse et de nouvelles additions, faibles, resteront sans effet, parce qu'inutiles.

GAB. BERTRAND a montré que « la quantité totale de manganèse trouvée dans le sol ne doit pas entrer seule en ligne de compte. Une grande partie, sinon la totalité du métal, peut exister sous des formes : silicates, sesquioxyde, etc., difficilement solubles et, par conséquent, peu assimilables. L'adjonction d'un faible poids de sulfate ou même de carbonate de manganèse suffit alors à augmenter, dans une proportion relativement considérable, le stock de métal soluble nécessaire au développement de la plante. »

En vérité on a vu, au Japon et en Italie, dans des terrains très riches en manganèse total (inassimilable par les végétaux) que les additions de ce métal, sous forme utile, se sont montrées très efficaces.

L'action si énergique du manganèse et en général des éléments catalytiques en quantités si réduites, a été expliquée de différentes manières, par les divers auteurs.

GAB. BERTRAND croit que ces éléments, « trop peu abondants pour entrer dans la composition des appareils de soutien ou des substances de réserves, ne peuvent avoir, comme le manganèse, qu'un rôle d'intermédiaire, de catalyseur, dans les réactions chimiques, et servent ainsi dans les cycles de transformation utilisés par la cellule pour organiser les éléments plastiques. »

Nous avons vu que LOEW et ses élèves attribuaient au Mn un rôle important dans l'oxydation des substances toxiques formées à la lumière dans les feuilles.

VAN DAM (1907) trouve une relation entre le manganèse et la production de chlorophylle.

JADIN et ASTRUC avaient constaté à leur tour la présence du Mn surtout dans les organes chlorophylliens et STOKLASA attribue aussi au Mn un rôle dans la photosynthèse.

ROUSSET (1909) suppose que le Mn exerce une action stimulante sur l'assimilation des différents éléments.

Le Prof. MENOZZI (1908) croit que l'action probable des sels de Mn, serait due à une action chimique commune des sels qui interviennent dans les échanges entre les différents composés du sol.

BERNARDINI (1910) rapprochant les résultats obtenus par UCHIYAMA (1907) au Japon — sur des terrains riches en Mn — de ceux cités par lui-même, voit une action chimique solubilisante des sels de manganèse sur les composés minéralogiques du terrain, notamment la chaux et la magnésie des silicates, qui autrement seraient inutilisables pour les plantes.

SCHREINER et ses collaborateurs (REID, SULLIVAN, SHOREY, SKINER) tirent les conclusions suivantes de leurs expériences et observation sur le manganèse :

1° « Le processus d'oxydation dans les plantes est largement, si non entièrement, dû à l'activité des oxydases produites par les racines » ; (SCHREINER et REID, 1909.)

2° « Tout ce qui favorise l'oxydation du sol en favorise du même coup la productivité. Le pouvoir oxydant du sol est augmenté par l'addition de sels de Mn, de Fer, d'Aluminium, de Calcium et de Magnésium. Les meilleurs résultats furent obtenus avec le Mn, ce

qui explique l'action stimulante de cet élément comme fertilisant » ; (SCHREINER, SULLIVAN et REID, 1910.)

3° « Le pouvoir oxydant du sol augmente par la présence de sels de Mn, Fe, Al, Ca, Mg, avec le concours d'acides organiques ; l'oxydation est plus grande dans le sol que dans le sous-sol, et plus grande dans les sols fertiles que dans les sols infertiles » ; (SULLIVAN et REID, 1911.)

4° « Il est évident que le pouvoir catalytique du sol est en rapport avec son contenu en manganèse, et avec d'autres facteurs qui interviennent : nature du composé de Mn ou la nature de la matière organique associée. » (SULLIVAN et ROBINSON, 1913.)

PFEIFFER et BLANCK (1912) trouvent que le Mn augmente l'assimilation des substances nutritives du sol.

DE SORNAY (1912) ayant analysé le manganèse dans des sols et des plantes de l'Ile Maurice, constate que « cet élément est cédé assez facilement à la végétation dans ces terrains où il se présente en quantités sensibles — soluble dans l'acide nitrique à 2 % — ou à l'état de traces — soluble dans l'eau.

Ce métal étant, sous certains états, facilement attaquable par les acides organiques (aspartique, etc.), on peut supposer que le manganèse a quelque action sur la nature physiologique de la plante. »

ALLEMAYER (1912) suppose que le Mn fait peut-être disparaître les phénomènes de fatigue ou la maladie du sol et des plantes.

NOTTIN (1912-13) dans son étude agrologique du manganèse, constate que les terres précipitent d'autant plus de Mn, qu'elles sont plus riches en calcaire. La chaux est dissoute — la réaction est favorisée par la température — et le manganèse précipité d'après la réaction $\text{SO}^4\text{Mn} + \text{CO}^3\text{Ca} = \text{SO}^4\text{Ca} + \text{CO}^3\text{Mn}$ et le rapport $\frac{\text{Mn précipité}}{\text{Ca dissous}} = 1,375$.

Le chlorure de Mn échange aussi le Mn contre le Calcium. Le sable (traité par l'ac. chlorydrique, lavé et calciné) ne précipite pas le Mn, et la matière organique (l'humus) ne joue non plus aucun rôle dans la précipitation du Mn. L'argile a précipité 0 gr. 132 de Mn^2O^3 , mais la solubilisation de la chaux est très faible : l'argile jouit d'une propriété particulière.

Ces observations nous permettent de comprendre pourquoi, dans des sols sableux, le Mn n'a pas été favorable et dans des sols argileux ou calcaires s'est montré stimulant.

Cette solubilisation de la chaux par les sels de manganèse, ressort aussi, des expériences de WILCOX et KELLEY (1912) qui ont étudié l'influence du manganèse sur l'ananas et sur la maturation de ses fruits.

Ces auteurs ont trouvé plus de chaux dans les plantes qui poussent sur des sols manganifères que dans celles des sols normaux. Au microscope on voit dans toutes les parties de ces plantes une quantité énorme de cristaux aciculaires d'oxalate de chaux. Ces cristaux sont très nombreux dans les fruits et surtout plus dans les feuilles jaunies par l'effet du manganèse, que dans celles des plantes normales vertes. Le métabolisme général de l'ananas est modifié quand il pousse dans des sols manganifères.

RUGLIESE ALFREDO (1913), à la suite de ses expériences pense « qu'il existe un rapport défini Fe : Mn, représentant l'optimum (1 : 2,5) pour la végétation, rendant bienfaisante la fumure manganique. Peut-être les incertitudes et les échecs qu'on a eu à déplorer dans ce domaine doivent-ils être attribués, en bonne partie, à l'absence de ce rapport. »

Mc. COOL M. (1913) a étudié le pouvoir toxique du manganèse et l'action antitoxique exercée sur lui par d'autres éléments; les solutions pures de sels de manganèse se montrent toxiques pour les semis de pois et de blé, mais les autres éléments : Calcium, Potassium, Sodium et Magnésium diminuent cette toxicité.

KELLEY (1914) est conduit par les résultats de ses expériences — où il trouve, à la suite d'une absorption considérable de manganèse, une augmentation du rapport $\frac{\text{Chaux}}{\text{Magnésie}}$ et une diminution de la teneur en acide phosphorique — à se demander si le Mn ne joue pas un rôle dans la perméabilité du protoplasma aux sels de Calcium et de Magnésium. Dans ce cas, l'absorption plus grande de ces sels pourrait avoir des effets bons ou mauvais, suivant que dans le sol, le rapport $\frac{\text{Chaux}}{\text{Magnésie}}$ est moins ou plus élevé que celui qui correspond aux conditions optima de croissance.

SKINNET J. J. et SULLIVAN M. X. (1914) ont conclu de leurs expériences que : 1° le chlorure, le sulfate, le nitrate, le carbonate et le bioxyde de manganèse exercent un effet d'excitation sur les sols improductifs sablo-argileux. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec 5 à 50 millièmes de manganèse; 2° sur une terre forte fertile, le manganèse n'exerce pas de pouvoir stimulant; 3° dans les sols pauvres et improductifs et surtout contenant des composés organiques nuisibles, l'addition de Mn accélère l'oxydation et la croissance. Dans des terrains fertiles, on constate une accélération de l'oxydation, mais la croissance est ralentie : ce dernier effet est dû, probablement à un excès d'oxydation; 4° dans les sols de nature acide, le manganèse diminue le pouvoir oxydant du sol et de la

plante, aussi bien que la récolte (Ces observations expliquent l'insuccès de FEILLITZEN, en Suède, sur terrains acides); 5° le pouvoir oxydant d'un sol ne tient pas tant à la quantité de manganèse, qu'à la forme sous laquelle il se trouve, ainsi qu'à la nature de la matière organique. L'auteur suppose que les effets avantageux du manganèse dans certains sols, peuvent être dûs à ce qu'il facilite et accélère l'oxydation et les autres fonctions vitales aussi bien dans la plante que dans le sol, ce qui a pour effet de modifier ou de détruire certains composés nuisibles à la croissance des végétaux.

DEMOLON, A. et BROUET, G. (1914) constatent la présence du Mn dans les scories et croient que leur action utile qui était attribuée essentiellement à l'ac. phosphorique et à la chaux, peut être accrue, dans certains cas, par la présence constante et en quantité notable de manganèse et de magnésie.

Les scories permettent ainsi aux agriculteurs d'assurer, dans des conditions économiquement avantageuses, un apport de manganèse et de magnésie sous une forme théoriquement efficace.

SIROT, M. et JORET, G. (1914) constatent aussi dans les scories la présence du Mn, de la Magnésie et du Soufre, Fer, etc., à côté de l'ac. phosphorique.

GASTON CHARDET (1914) suppose que « l'oxydation des matières organiques du sol simplifie les molécules organiques et produit des corps solubles et assimilables sous l'action de sels métalliques, fonctionnant comme des véritables oxydases, action parallèle à celle des oxydases microbiennes.

L'oxydation amène la transformation des sels métalliques solubles — au minimum d'oxydation — en sel au maximum insoluble et ce changement d'état, opéré dans un milieu organique, amènera la formation d'un *colloïde*: c'est sous cette forme de passage que les phénomènes d'oxydation seront les plus intenses, par suite de l'énorme surface de réaction que présentent les particules métalliques dans un état de petitesse extrême. C'est peut-être une des causes de l'efficacité des engrais dits catalytiques: fer, manganèse, vanadium, qui agissent d'une façon indéniable à des doses excessivement petites.

GILE (1916) croit que la « chlorose manganique » peut être due à une action toxique directe du Mn, ou à la privation du fer, causée par l'action du Mn sur la plante ou sur le sol.

MAQUENNE et DEMOUSSY (1917) dans une étude sur l'influence des matières minérales sur la germination des *pois*, trouvent que la toxicité de manganèse, assez faible, est voisine de celle du Strontium et de l'Aluminium.

JOHNSON, M. E. (1917) attribue l'effet toxique du manganèse sur

l'ananas à une dépression dans l'assimilation du fer. Cette opinion et celle de GILE nous rappellent le rapport que PUGLIESE (1913) a établi entre le fer et le manganèse.

Mc DONNEL et ROARK, R. C. (1917) étudiant la présence du manganèse dans les fleurs et les tiges du *Pyrèthre insecticide*, remarquent qu'une teneur plus élevée en manganèse dans le Pyrèthre est accompagnée d'une teneur un peu plus élevée en azote et en anhydride phosphorique. Cette observation confirme l'idée que le Mn intervient favorablement dans l'assimilation des substances nutritives du sol.

DEGLI ATTI, M. (1917) a constaté que les fruits plus sucrés et moins acides (ex. le néflier du Japon) se montrent plus riches en oxydases que les variétés rustiques. Il y a plus d'oxydases chez les plantes améliorées. Il y aurait un rapport inverse entre le taux d'acidité et le taux d'oxydases et un rapport direct entre le taux de sucre et le taux d'oxydase.

L'accumulation d'oxydases est intimement liée à toute l'évolution culturale. Les racines superficielles sont mieux pourvues d'oxydases que les racines profondes (vignes).

On comprend ainsi l'importance du manganèse, dont le rôle a été démontré vis-à-vis des oxydases

GREAVES, J. E. (1916-19) qui a fait une très importante série d'études sur l'action de quelques amendements et engrais, sur l'azote et le phosphore du sol, ainsi que sur l'activité bactérienne, confirme que le manganèse, entre d'autres éléments peut être un stimulant efficace de la fertilité du sol.

L'effet stimulant serait dû, dans certains cas, à une augmentation dans le sol, de phosphore assimilable — l'augmentation maximum de ph. organique (62,6 %) s'est produite avec le carbonate de Mn, — et dans d'autres, à une augmentation d'azote nitrique, augmentations suffisantes pour expliquer le surplus de récolte correspondant à l'applications de sels de Mn.

ROBINSON (1914) avec JARDINER et HOLMES (1919) trouvent que seulement 1 à 10 % du manganèse total des terres sont solubles dans l'eau. L'anhydride carbonique augmente beaucoup la solubilité du manganèse qui se trouve en plus grande quantité dans le sol que dans le sous-sol. Le manganèse exerce une influence sur la flore bactérienne et, probablement, une plus directe sur le développement des plantes.

Récemment, H. VIOLE (1920) comparait le Manganèse avec les *Vitamines*, qui agissent, à doses infinitésimale (comme les extraits de levure, etc.). A côté des infiniment petits vivants, existent des infiniment petits inertes; la vie, comme tant d'autres questions de ce monde, dépend d'inpondérables!

DEUXIEME PARTIE

L'action du Manganèse sur les microbes



DEUXIÈME PARTIE

L'action du Manganèse sur les microbes et les végétaux inférieurs : Microbes du sol. — Leur rôle dans la fertilité des terres. — Le cycle de l'azote. — Les microbes fixateurs d'azote. — Les microbes ammonisants.

Expériences antérieures : L'action du Manganèse sur les moisissures, sur les ferments alcooliques, acétiques, amylolytiques; sur la fixation de l'azote; sur la nitrification; sur l'ammonification.

Expériences personnelles : Bactéries symbiotiques des nodosités des légumineuses. — Microbes fixateurs d'Azote : *Azotobacter* et *Clostridium*. — Microbes ammonisants.

Depuis les découvertes de PASTEUR, la connaissance des microbes a pris un grand intérêt au point de vue de l'agriculture.

En parlant du rôle agricole des microbes, DUCLAUX (1893) a montré qu'entre le végétal qui meurt et celui qui est destiné à le remplacer, il y a toute une série de cultures intermédiaires de microbes, qui, avec la lumière, se chargent de transformer la matière organique végétale ou animale qui couvre le sol, en matériaux utilisables et d'assurer ainsi cette rotation indéfinie de la matière, qui nous est le plus sûr garant du maintien de la vie à la surface du globe.

Les végétaux et les animaux se décomposent, par les actions superposées des différents microbes; leur carbone passe à l'état d'anhydride carbonique, leur hydrogène à l'état d'eau, et l'azote — par une série de corps de plus en plus solubles — à l'état d'ammoniaque.

Avec ces trois résidus: anhydride carbonique, eau et ammoniaque, le végétal nouveau constitue sa matière organique, avec l'énergie solaire — lumière et chaleur — et avec le concours d'autres microbes, tous ces facteurs intervenant dans l'assimilation des éléments du sol.

Dans les transformations chimiques éprouvées par les organismes dans le sol, après leur mort, il n'y a pas seulement une action chimique, comme le croyait LIEBIG, mais une action vitale où les microbes prennent une large part.

Dans une terre fertile il y a, d'après LOHNIS à peu près 100 mil-

lions de microbes par gramme, la couche qui descend jusqu'à 10 centimètres étant la plus riche — à cause de l'aération.

La partie arable étant considérée de 0,25 cm de profondeur, a un poids de 4 millions de kgr. à l'hectare; 100 millions de microbes pour un gr. donneraient une masse bactérienne de 400 kg. par hectare.

Parmi ceux-ci il y a des microbes qui décomposent les matières albuminoïdes, et font passer leur azote à l'état d'ammoniaque; ce corps est transformé par d'autres microbes en nitrites et nitrates, — ces derniers les plus utilisables par les plantes —; d'autres ferments décomposent les matières hydrocarbonées (cellulose, amidon, sucre) jusqu'à l'état d'anhydride carbonique et d'eau; il y a encore des microbes qui fixent l'azote atmosphérique, enrichissant le sol en cet élément indispensable à la vie.

On a démontré pourtant qu'il n'y a aucun rapport entre le nombre et l'efficacité physiologique des microbes (SHARP, 1913). L'analyse chimique nous aide à connaître les matières nutritives que les plantes trouveront dans un terrain; l'analyse bactériologique nous montre la quantité et la qualité des microbes qui faciliteront — avec les agents physiques — l'assimilation, par les végétaux, des éléments fertilisants.

C'est seulement par la connaissance complète de tous les phénomènes physiques, chimiques et biologiques qui interviennent dans la vie des plantes, que nous pourrons connaître et assurer la fertilité du sol.

« La fertilité du sol est intimement liée à sa flore bactérienne; celle-ci joue un rôle dans la décomposition des roches, dans la formation des sulfates et des nitrates, dans la fixation de l'azote, et la production d'acide carbonique si utile aux végétaux supérieurs. Ce sont les microbes qui rétablissent l'équilibre entre la création et la destruction des matières organiques, entre la matière vivante et la matière inerte ». (KAYSER).

La fertilité du sol dépend beaucoup plus de la flore bactérienne qu'il contient que des engrais minéraux ou du fumier qu'on lui fournit (EFFRONT). STOKLASA l'a démontré, en comparant des récoltes obtenues d'une part avec du fumier naturel — qui peut renfermer jusqu'à 70 millions de microbes par gr. — et, d'autre part, avec du fumier stérilisé.

La réaction du sol intervient, pour beaucoup, dans la répartition et l'activité des végétaux inférieurs. Les terrains acides conviennent plutôt aux moisissures, tandis que les bactéries préfèrent les terrains neutres ou légèrement alcalins. Parmi les microbes fixateurs d'azote, l'*Azotobacter* n'aime pas les terrains acides et sa présence plus cu

moins abondante dans un sol sert (CHRISTENSEN) comme un réactif biologique de sa neutralité ou de son alcalinité.

Bien qu'on soit arrivé à cultiver parfaitement, jusqu'à la récolte, des plantes, dans des solutions nutritives, et en général en milieux artificiels, à l'abri des microbes, FRED, seul ou avec HAAS (1919), a montré dernièrement — comme DUCLAUX l'avait établi depuis bien longtemps — que la croissance des plantes, en présence de bactéries, a été plus active qu'en milieu stérile.

GREAVES (1914) étudiant l'activité bactérienne des sols vierges et des sols cultivés, a constaté que le nombre des bactéries trouvées dans les sols cultivés, ainsi que l'azote fixé dans ces sols étaient environ doubles de ceux des sols vierges

Le travail du sol a toujours augmenté l'activité bactérienne et aussi les aliments disponibles dans le sol. On s'est demandé *si on peut prédire la fertilité du sol d'après les données biologiques*.

BURGESS, B. S. (1919) a fait des essais dans 9 sols d'Hawaï en vue de mettre en corrélation leur capacité de produire des récoltes avec les phénomènes microbiologiques principaux qui contribuent à leur fertilité : *ammonification, nitrification, fixation d'azote*.

D'après cet auteur, ni l'ammonification, ni le pouvoir dissolvant de l'azote organique dans un terrain, ne pourraient constituer des règles pour établir sa fertilité.

La *nitrification peut donner des indices exacts*, mais sans établir les *causes* des différences, ou *comment* améliorer un terrain qui manque de fertilité. Pour cela il faudra combiner les recherches physico-chimiques et physiologiques.

GAINEY (1919) et GREAVES (avec CARTER et GOLDTHORPE (1919) croient, au contraire, que le pouvoir ammonifiant des terrains contenant des alcalis est un meilleur indice du pouvoir productif des terrains que leur pouvoir nutritif.

La quantité d'azote fixée dans des cultures aqueuses de manite peut, au même titre que la nitrification, servir de guide, et cette capacité de fixer l'azote dépend en grande partie de la présence de l'*Azotobacter*.

L'assolement intervient pour beaucoup dans la multiplication des organismes utiles du sol, (BROWN, P. E., 1912), et accroît les pouvoirs ammonisant, nitrifiant et fixateur d'azote du sol. On a ainsi la preuve d'une relation étroite entre l'activité bactérienne et les rendements.

Nous avons vu que GREAVES a démontré que les sels de manganèse contribuent beaucoup à la solubilisation du Phosphore dans le sol. STOKLASA (1911) a montré que ce sont surtout les microor-

ganismes (bactéries, moisissures, etc.), qui préparent pour les plantes l'aliment phosphoré — indispensable à la construction de leurs tissus — en transformant ses combinaisons minérales ou organiques en acide phosphorique.

Ainsi, c'est grâce à l'activité des microbes dans le sol que le phosphore utilisable passe de 40 % à 90 % du phosphore initial, et que l'azote assimilable s'accumule dans le sol, pour augmenter ensuite les récoltes.

De tous les éléments fertilisants, le plus important pour les plantes, donc pour l'agriculture, c'est l'azote.

Nous avons vu que les sols cultivés sont plus riches en cet élément utile que les sols non cultivés. Dans les premiers l'azote augmente, l'aération et la modification de la constitution physique du sol provoquées par les labours, favorisant les phénomènes qui y interviennent.

Un terrain *gagne* de l'azote *de l'air* par les petites quantités des précipitations atmosphériques ou par l'absorption, par l'humus de l'ammoniaque, mais la plus grande quantité de cet azote est fixé par les microorganismes vivants dans le sol, les uns libres et d'autres associés avec les plantes, comme les bactéries des nodosités des Légumineuses. Ces plantes étaient considérées, depuis l'Antiquité, comme améliorantes, — PLINÉ en parle dans son *Histoire naturelle* — mais la connaissance scientifique du phénomène de la fixation de l'azote dans le sol et dans les plantes, date seulement de quelques dizaines d'années. Pendant un siècle, depuis les observations de PRIESTLEY (1870), bien des études et des suppositions ont été faites par une pléiade de savants, DE SAUSURE (1804), BOUSSINGAULT (1838), G. VILLE (1852), LAWES, PUGH et GILBERT (1857-83), DEHÉRAIN (1871-82), SCHLOESING (1876), ATWATER (1884-85), etc., avec résultats contradictoires, les uns admettant que toutes les plantes sont susceptibles d'assimiler l'azote gazeux, d'autres soutenant qu'il n'y a fixation directe de l'azote ni par le sol, ni par les plantes.

Les recherches prennent la bonne direction, en 1885, avec DUCLAUX qui montre que des haricots et des pois, dans un sol stérile, riche en matières organiques, sont incapables d'utiliser ces substances, si l'on empêche les microorganismes d'être apportés par les graines ou l'air. BERTHELOT (1885) et LAURENT (1886) montrent aussi l'importance des microorganismes dans la fixation de l'azote atmosphérique sur le sol. HELLRIEGEL (1886), dans un premier travail établit en cultivant des pois dans un sol privé d'aliments et où les Graminées ne pouvaient pas se développer, que les Légumineuses tirent l'azote nécessaire de l'air.

En 1879, FRANCK avait déjà observé que les excroissances des racines des Légumineuses ne se forment pas dans les terres stériles, et comme depuis les travaux de BERTHELOT on savait que les nodosités sont remplies de Bactéries, HELLRIEGEL chercha s'il y a une relation entre le développement des nodosités et l'assimilation de l'azote par la plante.

Sur 40 vases ensemencés avec des Pois dans une terre artificielle sans aliments azotés, 10 seulement qui furent arrosés avec une délayure de terre fertile donnèrent un bon développement, et les racines des Pois avaient des nodosités. Les Pois non inoculés dépérissent. Dans une autre expérience, on sema la terre artificielle avec des bactéries du sol, mais on la stérilisa avant de semer les Pois; ceux-ci germèrent, mais ne tardèrent à périr par inanition.

Dans un deuxième mémoire, HELLRIEGEL et WILFARTH (1888) précisent ces phénomènes, en montrant que la délayure de terre, qui suffit en quantité minime pour produire un bon effet, perd complètement, par une ébullition d'une demi-heure, ses qualités fertilisantes, et en même temps que les délayures de terres de diverses provenances, n'agissent pas de même sur toutes les Légumineuses.

BRÉAL (1888-92) produisit des nodosités sur la racine d'une Légumineuse, en inoculant le microbe par une piqûre d'aiguille.

SCHLOESING FILS et LAURENT (1892), par des expériences très précises, établissent définitivement que « les Légumineuses peuvent prélever largement de l'azote libre sur l'atmosphère et le faire passer dans leur propre substance à l'état de combinaisons » et qu'il y a des plantes vertes inférieures (Algues) qui jouissent « de la même propriété ».

Les tubercules radicaux sont dus à des microbes du sol qui forment avec la plante une association particulière, nommée par Hellriegel et Wilfarth « Symbiose », grâce à laquelle les Légumineuses peuvent assimiler l'azote atmosphérique.

Ces microbes ont été étudiés encore depuis par BEIJERINCK (1888-1902), — qui isola le *Bacillus radicicola* — par STOKLASA (1895-1901), PRZYMOWSKI (1888-90), MAZÉ (1897-99), etc. On lui a donné encore le nom de *Rhizobium* ou *Pseudomonas Radicola*.

C'est MAZÉ qui résolut la question qu'on s'était posée si la symbiose est nécessaire à ces microbes pour assimiler l'azote atmosphérique. Il montra que dans un milieu artificiel convenable (bouillon de haricots, avec 2 % de saccharose, des traces de sel, etc., et solidifié avec de la gélose), semblable au milieu qu'ils

trouvent dans les nodosités, ces microbes se développent bien et remplissent leur fonction de fixateurs d'azote atmosphérique.

La symbiose n'est pas nécessaire.

Dans le sol, les microbes se fixent sur les poils des racines, pénètrent ensuite dans les couches sous-corticales, où ils forment des colonies. La plante qui trouve assez d'azote sous forme de nitrate résiste à l'infection et ne produit pas de nodosités.

EM. MARCHAL (1901) a montré aussi que les nitrates alcalins empêchent (1/10.000^e) en culture aqueuse la formation des nodosités chez le Pois.

HILLS (1918) a montré pourtant récemment que dans les cultures les nitrates augmentent le nombre du *Bac. radicola*. Une fois les colonies formées, elles produisent, avec les cellules de la plante, des excroissances qui constituent les tubercules et les formes primitives de *bacilles* prennent des formes ramifiées en forme de Y ou T, dits *Bactéroïdes*. Avant la formation des nodosités, ce sont les microbes qui absorbent l'azote des racines et seulement après, les « bactéroïdes » fixent l'azote de l'air qui est utilisable par la légumineuse. En échange la plante fournit aux microbes les hydrates de carbone qui leur sont nécessaires pour pouvoir fixer l'azote. En automne, les tubercules se vident, et les bactéries retournent dans le sol reprenant la forme de bacilles pour recommencer ensuite leur évolution.

D'après MAZÉ (1899) il y aurait une seule espèce de bactéries pour toutes les Légumineuses, avec des variétés causées par la réaction du sol. HILTNER (1900) croyait qu'il y a deux espèces : *Rhizobium Beyerinckii* (Soja, etc.), et *R. radicola* (Pois, etc.). Le Soja aurait une variété spéciale de bactérie.

KIRCHNER (1895) a constaté que le Soja pouvait vivre à proximité d'autres Légumineuses sans former des nodosités. Cultivée dans une terre n'ayant pas porté de Soja, cette plante n'avait pas de nodosités, mais elle en forma en abondance, dès qu'on répandit sur une parcelle un peu de terre du Japon, ayant déjà porté des récoltes de cette plante.

D'après MOORE (1905), il n'y a qu'une seule espèce douée d'adaptation.

D'après P. GEORGEVITCH (1910), les nodosités des Légumineuses ne contiennent que deux espèces de bacilles : une espèce sporogène, très mobile, dont les spores donnent toujours des bacilles non ramifiés et une autre espèce plus longue, immobile, donnant des bacilles ramifiés.

R. GREIGH SMITH (1911) trouve qu'il y aurait 3 millions de

Rhizobium dans 1 gramme de sol agricole et que leur quantité peut servir d'indication pour la détermination de sa fertilité.

D'après H. ZIPFEL (1912), il y aurait différentes sortes, bien différenciées, de Rhizobium.

KLIMMER et KRUGER (1914) ont fait des expériences avec le Bac. radicola de 18 espèces de Légumineuses, et trouvent qu'il y aurait 9 espèces bien distinctes :

La 1^{re} espèce comprendrait les bactéries de *Lupinus perennis*, *Lupinus luteus*, *Lupinus angostifolius*, *Ornithopus sativus* ;

La 2^e espèce comprendrait les bactéries de *Melilotus a.*, *Medicago lup.*, *Medicago sativa*, *Trigonella foen. gr.* ;

La 3^e espèce comprendrait les bactéries de *Lotus ulig.*, *Anthyllis v.*, *Tetra-gonolobus purp.* ;

La 4^e espèce comprendrait les bactéries de *Vicia Sativa*, *Pisum arv.* ;

La 5^e espèce comprendrait les bactéries de *Vicia faba* ;

La 6^e espèce comprendrait les bactéries de *Trifolium prat.* ;

La 7^e espèce comprendrait les bactéries de *Phaseolus vulg.* ;

La 8^e espèce comprendrait les bactéries de *Soja hispida* ;

La 9^e espèce comprendrait les bactéries de *Onobrychis sativa*.

D'après GARMAN et DIDLAKE, M. (1916) qui ont fait des essais d'inoculation de différentes espèces des bactéries des nodosités aux Légumineuses cultivées plus communes, il y a plusieurs espèces indépendantes. Une espèce de bactérie peut être particulière à une seule espèce de légumineuses ou être commune à plusieurs espèces, mais généralement du même genre de cette famille.

Ces auteurs trouvent ainsi 5 espèces :

1^{re} espèce, pour la luzerne commune (*Medicago sativa*), identique pour *Melilotus alba*, *Medicago lupulina* et *Medic. denticulata* ;

2^e espèce, pour *Trifolium* ;

3^e espèce, pour Vesce et Pois ;

4^e espèce pour Soja ;

5^e espèce, pour Haricot. Les plantes avec nodosités sont plus résistantes et donnent plus de graines.

BURILL et HAUSEN (1917) avaient cru aussi que les Bactéries des nodosités peuvent être divisées en 11 groupes selon les plantes-hôtes, auxquelles elles se sont adaptées. De l'étude des cultures faites avec le Bac. radicola, isolé de toutes les sous-familles de Légumineuses, ces auteurs ont tiré la conclusion qu'il y a entre tous ces microbes des différences, mais aussi des caractères tellement semblables qu'il vaut mieux considérer les différentes formes comme des variétés adaptées d'une seule espèce.

KOCH et BUTLER (1918) ont réussi à faire des inoculations croisées avec les bactéries de 4 groupes de Légumineuses, dont les 3 premiers groupes sont les mêmes que dans la classification de GARMAN et DIDLAKE, et le 4^e groupe comprendrait les genres : *Vigna*, *Lespedeza* (Trèfle du Japon) et le pois mascate (*groupe Dolic Mongette*). Dans ce 4^e groupe, le Trèfle du Japon ne donnait pas de nodosités, inoculé avec les bactéries du Dolic Mongette.

FRED et DAVENPORT (1918), étudiant 21 variétés de *Rhizobium* (Bac. rad.), au point de vue de leur résistance à la réaction du milieu (acide ou alcalin), les répartirent en 5 groupes : 1^{er} groupe, les Bactéries du groupe de la luzerne qui sont les plus sensibles à l'acidité ; 2^e groupe, Pois et Vesce ; 3^e groupe, Trèfle rouge et Fève ; 4^e groupe, Soja et Pois mascate et 5^e groupe, Lupins, les moins sensibles.

On a trouvé encore d'autres plantes non-légumineuses ayant aussi des nodosités, avec des Bactéries fixatrices d'azote.

D'après BOTTOMLEY et SPRATT (1915), on trouve des bacilles et bactéroïdes du groupe Bac. radicolâ dans les nodosités des racines de *Ceanothus Americanus* et *C. Velutinus*. Les *Eleagnacées*, les *Myricaceae*, les *Podocarpinées*, et le genre *Alnus* ont aussi des nodosités avec cette faculté d'assimiler l'Azote. Mais les plus intéressantes sont les *Cycadacées*, où BOTTOMLEY a trouvé dans les nodosités, en dehors du Bac. radicola, un autre fixateur d'Azote : l'*Azotobacter*. Tous les genres de *Cycadacées* peuvent avoir des nodosités et dans la symbiose interviendrait aussi une Algue *Anabaena*, donc il y aurait une symbiose entre 4 organismes : 2 bactéries fixatrices d'Azote, 1 Algue, et la plante, le Cycas.

On avait remarqué depuis longtemps que par l'épandage de « bonne terre » — sur laquelle avaient déjà poussé des Légumineuses — on augmentait les récoltes de ces plantes. SALFELD (1889-1901) et d'autres agronomes réussirent sur des terrains pauvres, tourbeux ou sablonneux à doubler la récolte de pois, lentilles, etc. On voulut perfectionner et commercialiser cette pratique, par des cultures pures de ces Bactéries.

NOBBE et HILTNER (1896) proposèrent une préparation industrielle (Nitragine) de cultures pures de Bactéries provenant de 17 Légumineuses. Ce produit était vendu en flacons de 300 cc., contenant une gelée recouverte d'une végétation de Bactéries, pouvant servir à l'inoculation d'un quart d'hectare environ.

Les résultats pratiques furent incertains. DEHÉRAIN (1898), en sol stérilisé, avec le produit d'Allemagne, correspondant aux plantes expérimentées, n'a jamais observé la formation des nodosités.

Les insuccès furent nombreux même en Allemagne, où FRANCK (1899) — sous les auspices du Gouvernement — voulut établir la valeur fertilisante de la Nitragine. Les essais faits dans 12 stations, donnèrent des résultats marqués seulement dans 4.

Par des recherches faites tout dernièrement. [HEINRICH (1916), CHRISTENSEN (1916)] on a démontré que par l'inoculation avec de la terre contenant des Bactéries, on obtient des résultats aussi bons — sinon meilleurs — qu'avec les cultures artificielles.

E. GAIN (1918) recommande aussi de préférence la pratique d'un apport de terre ayant déjà porté des cultures prospères de légumineuses.

Dans l'assimilation de l'Azote jouent aussi un rôle (moins important), en dehors des Bactéries des racines Légumineuses, Cycadées, etc., et des Algues, divers champignons inférieurs : *Sterigmatocystis nigra* (*Aspergillus*), *Penicillium*, *Mucor*, *Fusarium*, etc.

D'après les recherches récentes, WAKSMAN et CURTIS (1918), ces cryptogames n'interviendraient ni dans la fixation de l'Azote, ni dans la nitrification, mais seulement dans l'ammonification, par la décomposition des matières organiques, et par leur production de diastases et de substances acides, favorisant les transformations subies par les constituants du sol. Les Mucorinées et les *Penicillium* prédominent dans les terrains des régions froides, tandis que les *Aspergillus* préfèrent les sols des régions plus chaudes.

Les travaux de WINOGRADSKY (1893) et de BEIJERINCK (1901) ont mis en lumière encore deux Bactéries fixatrices d'Azote, *Clostridium Pasteurianum*, anaérobie, isolé par WINOGRADSKY et *Azotobacter croococcum*, aérobie, isolé par BEIJERINCK.

Clostridium Past. est un ferment butyrique, fixateur d'azote, anaérobie, pouvant vivre libre ou associé avec d'autres bactéries anaérobies ou aérobies.

PRINGSHEIM (1906) a isolé un autre *Clostridium* (*C. Americanus*) qui peut fixer l'Azote sans être à l'abri de l'air.

Clostridium Past. peut fixer aussi l'Azote en association avec l'*Azotobacter chrooc.*, comme OMELIANSKY (1915-1916) l'a montré; le second étant aérobie prive l'autre d'oxygène et détruit l'acide butyrique produit par *Clostridium* pour maintenir ainsi favorable la réaction du milieu (l'*Azotobacter* étant alcaligène et le *Clostridium* acidogène). Cette association de deux Bactéries opposées par leurs caractères, mais d'une activité synergique est souvent rencontrée dans les couches supérieures du sol et donne un développement harmonique mutuel, bienfaisant pour la fertilité du sol, non seu-

lement par la quantité d'Azote fixé, mais aussi par l'économie qui résulte dans la consommation des substances énergétiques.

Clostridium Past. a été trouvé partout ; on l'a isolé des sols les plus variés.

Azotobacter a été trouvé, d'abord dans la terre de jardin, et dans les eaux du canal de Delft (isolé sur une culture de mannite avec agar), ensuite dans la vase et les eaux douces ou de mer — jusque dans les eaux de l'Océan Indien par KEUTNER (1904-1910) et dans l'Océan Arctique, où ISSATCHENKO (1914-1916) l'a trouvé dans la mucosité recouvrant la surface des Algues, accompagné de *Clostridium* et ses deux satallites (bacilles α et β de Winogradsky).

L'*Azotobacter* est absent dans les terres acides, rare dans les sols neutres, et constant dans les sols alcalins. Un bon développement d'*Azotobacter* dans une solution de mannite ensemencée avec de la terre peut servir de base pour déterminer sa basicité (CHRISTENSEN, H. R., 1915-1916). L'*Azotobacter* est rare dans les sables ; d'après VEISS et BORNEBUSCH (1914), il est rare aussi dans le sol des forêts, (les arbres sont aidés dans leur nutrition azotée par les mycorhizes.) FEILITZEN et STOKLASA constatèrent la même chose pour les sols tourbeux de Suède et de Bohême. Mais il est très abondant dans les sols calcaires, et CAUDA (1916) constate que les terres les mieux travaillées, bien aérées, pourvues d'humus et fumées avec des engrais minéraux ont la végétation d'*Azotobacter* la plus active, donnant une bonne fixation d'Azote.

Dans l'eau et dans le sol recouvert d'eau, l'*Azotobacter* est moins abondant et moins actif, mais on a constaté (FISCHER, 1916) que la présence des Bactéries fixatrices d'Azote augmente, dans les étangs, l'accroissement des poissons.

L'Azote assimilable qui peut être tourni annuellement au sol par les *Azotobacter* serait de 25 livres, d'après HALL (1905), de Rothamsted, et la station agronomique de l'Utah, de 35 liv. 7 d'après LÖHNIS (1909), et entre 15-40 livres, d'après LIPMANN (1917).

D'après BOTTOMLEY, W. B. (1910-1920), tandis que l'*Azotobacter* seul fixe 2 milligr. 17 d'azote par unité d'hydrate de carbone et la Bactérie des nodosités des Légumineuses, seule, 2 milligr. 30, les deux microorganismes associés fixeraient plus d'Azote (4 milligr. 51) ; en cultures mixtes, en dix jours, en terrain traité par la chaux, on obtient une augmentation de 35 milligrammes d'azote, et sans chaux, seulement de 25 milligrammes.

Associées, ces deux Bactéries élaborent les mêmes substances ayant le même effet que les *vitamines* ou *auximones* pour les végétaux, de sorte qu'elles jouent dans la fertilité du sol un rôle accessoire à côté de leur fonction principale de fixatrices d'Azote.

De tous les travaux qui ont suivi les découvertes de WINOGRADSKY et BEIJERINCK, il ressort, jusqu'à présent, que dans l'enrichissement du sol en azote combiné, provenant de l'azote atmosphérique, joueraient un rôle, en dehors des *Clostridium* (*Past.*, *americanum* et *giganteum*), et des *Azotobacter* (*chrooc.*, *agilis*, *vitreum*), encore d'autres Bactéries, aérobies ou anaérobies moins importantes, savoir :

des *Granulobacter* : *sphaericum*;

reptans;

polymyxa;

pectinivorum.

des *Amylobacter* : *B. asterosporus*;

B. saccharobutyricus.

des espèces du groupe *Mesentericus* :

B. acidi-lactici.

B. lactis innocuus

B. viscosum

} LOHNIS et PILLAI

Les moisissures et les levures absorberaient aussi dans certaines conditions, l'azote atmosphérique.

D'après Kossovicz, *Monilia candida*, *Oidium lactis*, *Dematium pullulans*, peuvent être cultivés dans un milieu minéral exempt d'azote combiné.

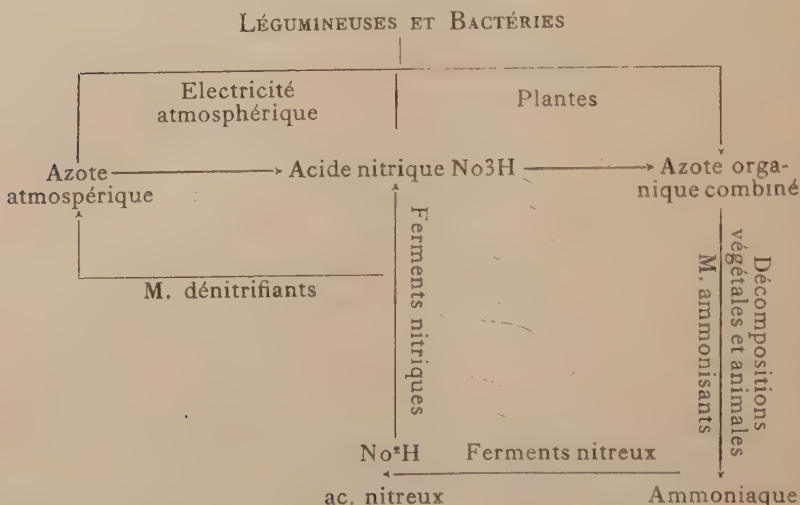
Tous ces microorganismes interviennent dans l'enrichissement du sol en Azote. Pour les transformations que cet élément une fois accumulé subira ensuite dans le sol, il y a d'autres catégories de microorganismes : les uns, pour la putréfaction des matières organiques animales ou végétales, avec production finale d'Azote, Hydrogène, anhydride carbonique, ammoniacque ou formène ; les microbes *ammonisants*, hydrolisent l'azote organique pour former de l'ammoniacque ; les microbes de la nitrification transforment l'ammoniacque en acide *nitreux* (ferments nitreux) et en acide *nitrique* (ferments nitriques), qui, en présence des bases, donnent des nitrites et des nitrates. Par un processus inverse, d'autres microbes « dénitrifiants » réduisent ces derniers sels jusqu'à l'état d'azote gazeux.

La fixation de l'Azote, l'ammonification et la nitrification, augmentent la teneur du sol en produits azotés utiles.

La dénitrification et la putréfaction, au contraire, causent une perte, pour le sol, de ces produits. Une partie de l'azote redevenu gazeux se dégage, et une partie de l'ammoniacque se volatilise. Les eaux entraînent aussi une partie des matières azotées solubles et dissoutes, surtout des nitrates.

La fertilité du sol dépendra du maintien de l'équilibre entre les gains et les pertes d'Azote (SCHNEIDEWIND, MEYER et MUNTER, 1911).

L'évolution de l'Azote, d'un si grand intérêt pour l'Agriculture, représente un cycle fermé (G. CHARDET, 1914).



L'action du manganèse sur les végétaux inférieurs

Expériences antérieures

CH. RICHET (1883) a étudié l'action toxique du manganèse sur les microbes en général, et a classé ce métal, comme toxicité, entre l'ammonium et le magnésium.

G. BERTRAND a montré la grande sensibilité de l'*Aspergillus niger* vis-à-vis du manganèse.

Dans les conditions d'une extrême précision et avec des substances nutritives parfaitement purifiées, en présence des doses habituelles (1/1000.000) de zinc et de fer, mais en l'absence de manganèse, l'*Aspergillus niger* se développe, mais les colonies isolées restent blanches sans fructification. Si on ajoute une trace de manganèse, la formation de conidies a lieu, la surface du mycélium devient noire et veloutée. Cette sensibilité va jusqu'à un décimilliardième (1/10.000.000.000).

Etudiant l'action combinée du manganèse et du zinc sur le développement et la composition de l'*Aspergillus niger*, G. BERTRAND et M. JAVILLIER (1908-1911) ont constaté que le poids des

récoltes est augmenté par l'association de ces métaux et que le manganèse est dans ce cas mieux assimilé.

E. KAYSER et H. MARCHAND (1907) ont étudié l'influence des sels de manganèse sur la *fermentation alcoolique*.

L'addition de sels de manganèse (sulfate) au moût sucré a poussé la fermentation beaucoup plus loin, avec augmentation d'alcool quelquefois sensible, variable suivant la levure employée; il en était de même pour la glycérine et l'acidité volatile. Avec nitrate de manganèse il y a eu aussi plus de sucre disparu et plus d'alcool formé.

Dans une deuxième communication, ces Auteurs ont montré que la levure accoutumée préalablement aux sels de manganèse a conservé quelques-unes des propriétés acquises; la fermentation se déclare plus rapidement; il disparaît d'autant plus de sucre et il se forme d'autant plus d'alcool que la levure a été habituée à une dose plus élevée de sel de manganèse.

Malgré la faible quantité de manganèse contenue dans la semence, la levure conserve les propriétés acquises.

Il y a évidemment avantage à utiliser des levures accoutumées aux sels de manganèse, pour faire fermenter plus complètement des moûts de raisin riches en sucre, et en obtenir, de cette façon, des vins à l'abri des ferments de maladies, se conservant mieux. L'accoutumance, entraînant l'accélération de la fermentation, sera particulièrement utile dans les pays chauds où, quelquefois, la fermentation est lente. (Communic. 29 juillet).

E. KAYSER (1910), dans une étude comparative, constate que le nitrate de manganèse a une influence activante plus grande sur les ferments alcooliques, que le nitrate de potassium.

E. KAYSER et A. DEMOLON (1913) ont étudié l'influence de la levure sur la constitution des eaux-de-vie et le rôle des sels de manganèse à cet égard.

L'accoutumance au nitrate de manganèse ou l'addition de ce sel au moût, est accompagnée d'une diminution des alcools supérieurs; avec phosphate de manganèse, les alcools supérieurs sont augmentés.

Ces Auteurs ont conclu que ce fait semble être lié plutôt à une intervention de l'azote nitrique, qui peut être assimilé par la levure.

LEONCINI, G. (1910) a étudié l'action du bioxyde de manganèse dans la vinification en rapport avec l'acide tartrique.

Dans l'interprétation de l'action favorable du manganèse, constatée dans la vinification, on s'est posé la question de savoir si le manganèse peut intervenir dans le développement des qualités

organoleptiques des vins? Dans ces phénomènes, les oxydases pourraient intervenir dans la formation du bouquet (BERTHELOT l'a démontré pour l'oxygène fixé); le rôle du manganèse comme transporteur d'oxygène a été depuis longtemps démontré par G. BERTRAND. — D'autre part, beaucoup d'auteurs ont trouvé une relation entre les oxydases et la maturité des fruits sucrés.

MARTINAND a montré aussi la présence des oxydases dans les raisins mûrs et il a vu, en outre, que le vin additionné de laccase oxydante riche en manganèse, prend par agitation avec l'oxygène de l'air, un aspect et une saveur de vin vieux.

En faveur de l'idée que le manganèse aurait aussi une part d'influence sur l'amélioration des vins, plaiderait encore la situation des grands crus du Beaujolais, situés sur des terrains riches en manganèse. Nous avons vu aussi dans les analyses de PATUREL que le manganèse se trouvait en quantité sensible dans ces vins, engagé surtout dans une combinaison phosphorée et tartrique assimilable.

L'influence du manganèse sur les ferments acétiques a été étudiée par ROTHENBACH et HOFFMAN (1908) qui ont constaté que le sulfate de manganèse exerce une action favorable dans l'oxydation de l'alcool.

G. BERTRAND et R. SAZERAC (1914-1915) ont démontré que la vitesse de transformation de l'alcool en acide acétique par la bactérie est fortement accélérée par l'addition d'une certaine proportion de manganèse. Avec la race étudiée en présence d'un 1/10.000 environ de sulfate de manganèse, la vitesse d'oxydation a été la plus grande.

*
**

C. GERBER (1911) étudiant l'action de divers composés minéraux sur la saccharification de l'empois d'amidon par les *ferments amylolytiques*, a constaté que les sels manganeux à doses faibles et moyennes sont des accélérateurs et retardateurs à fortes doses.

*
**

OMELIANSKY (1915-1916) observe que : « La loi du minimum qui joue un si grand rôle dans la nutrition des plantes supérieures s'applique aussi pleinement au monde des microbes : le développement et l'activité normale des microbes dépend surtout de la teneur du milieu en la partie composante qui est représentée par la quantité relativement la plus petite ».

Etudiant l'action de quelques sels nutritifs sur la *fixation d'Azote* par l'*Azotobacter chr.*, OMELIANSKY a trouvé que l'addition

de 0,002 % de sulfate de manganèse à la solution mannitée de BEIJERINCK, a eu une influence retardatrice. Cette constatation était en contradiction avec les auteurs qui avaient trouvé précédemment d'autres résultats : pour LIPMAN, J. G. (1905), l'addition de 0,001-0,01 % de sulfate de manganèse n'a eu aucune influence; STOKLASA (1908) a trouvé que l'addition de 0,001 % de chlorure de manganèse favorise le développement de l'*Azotobacter* et la fixation plus énergique de l'Azote, tandis que KASERER (1910) observe que 0,01 % de sulfate de manganèse agit favorablement aussi sur le développement de cette bactérie et sur la fixation d'Azote.

*
* *

FELLERS (1919) a étudié les effets de l'inoculation et de la fumure sur le rendement en graines, leur composition et la formation des nodosités chez le Soja et constata que l'application en petites quantités de chaux dans les terrains acides et de superphosphate stimulaient la formation de nodosités, mais le manganèse eut très peu d'effets.

DE GREGORIO ROCASOLANO, A. (1916) a étudié l'influence catalytique du manganèse dans les réactions biochimiques au moyen desquelles les plantes assimilent l'azote atmosphérique par voie bactérienne.

Cet auteur fit des expériences avec le chlorure de manganèse sur les cultures : 1^{re} de *Bac. radiculicola* du trèfle; 2^e de *Clostridium P.* et 3^e d'*Azotobacter chr.*

Cet auteur trouva que l'addition de *chlorure de manganèse* favorisait la fixation d'azote dans la culture de *Bac. radiculicola*, accélérant la vitesse de réaction jusqu'à un optimum de 0 gr. 006 de ion manganèse par 100 cc. de bouillon, quand l'Azote fixé fut le triple du témoin. Avec des doses supérieures, l'accélération diminuait et à 0 gr. 020 elle change en ralentissement.

Avec *Clostridium Past.* l'auteur ne constata pas de fixation en l'absence de manganèse, tandis qu'en sa présence, il le fixe en quantité appréciable, avec le même optimum environ que pour le *B. radiculicola*, avec 0 gr. 004 d'Azote fixé par 100 cc. de bouillon, à cette dose. Avec des doses supérieures à l'optimum, l'accélération diminuait et devenait ensuite négative.

*
* *

Pour l'*ammonification*, KELLEY, W. P. (1912) trouve qu'elle est à peu près égale dans les sols avec beaucoup ou peu de manganèse.

GREAVES, J. E. (1916) étudia l'influence de quelques sels sur l'activité bactérienne du sol. Cet auteur trouva que la quantité de sel qui peut être ajoutée à un sol sans diminuer l'ammonification varie avec le sel et avec la terre soumise à l'expérimentation. — Le carbonate de manganèse et le carbonate de calcium n'étaient toxiques à aucune des concentrations essayées.

BROWN, P. E. et MINGES, G. A. (1916) sont signalés aussi comme ayant étudié l'effet de quelques sels de manganèse sur l'ammonification et la nitrification.

LEONCINI, G. et PIERI, C. (1917) croient que le bioxyde de manganèse dans le sol ne peut pas exercer une action oxydante directe de quelque importance pratique sur les matières organiques azotées.

DEATRICK, E. P. (1919) trouve que des concentrations faibles de sels de manganèse stimulent l'ammonification du sang desséché.

*
* *

L'influence du manganèse sur la *nitrification* a été étudiée par plusieurs auteurs :

KELLEY W. P. (1912) conclut que la nitrification marche plus vite dans un sol plus riche en manganèse.

LEONCINI G. (1914) étudie l'influence de quelques composés oxygénés de manganèse sur la nitrification, en solutions ou dans le sol. Il conclut que ni le bioxyde, ni l'hydrate colloïdal naturel de manganèse, ne peuvent exercer sur un terrain sans végétation une action favorable à la nitrification. En quantités fortes, non seulement le bioxyde de Mn ne facilite pas la nitrification, mais il semble l'empêcher. — Les petites quantités ne font ni bien ni mal — Avec des quantités de 3-5 quintaux par hectare, on *obtient des résultats assez remarquables*. Néanmoins, LEONCINI croit que le libre accès de l'oxygène de l'air dans le sol donne des résultats, pour la nitrification, aussi bons, sinon meilleurs, que le bioxyde de manganèse.

MONTANARI C. (1914-1917) constate que les éléments oligodynamiques, parmi lesquels se classe le manganèse, ont une action excitante sur la nitrification.

GREAVES, CARTER et GOLDTHORPE (1919), dans une étude récente remarquable sur l'influence des sels sur l'accumulation de l'Azote nitrique dans le sol, constatent que tous les composés du manganèse (chlorure, nitrate, sulfate et carbonate) essayés ont été de forts stimulants pour les ferments nitriques.

L'effet stimulant est en rapport avec l'ion électro-négatif qui est combiné avec le manganèse et avec la classe spécifique d'organismes sur laquelle il agit.

En petites proportions, le nitrate de manganèse s'est montré le plus stimulant, mais aussi le plus toxique dans de grandes concentrations.

DEATRICK (1919) dans une étude sur l'effet des composés du manganèse sur les sols et sur les plantes, constate que des concentrations même faibles de sels de Mn arrêtent la nitrification du sulfate d'ammoniaque dans le sol.

Influence des processus microbiens sur les composés de manganèse

A leur tour, les sels de manganèse subissent des transformations chimiques ou biologiques sous l'influence de l'activité des bactéries dans le sol.

BEIJERINCK (1913) a remarqué que les organismes du sol peuvent oxyder le carbonate de manganèse.

SOEHNGEN (1914) a montré que certaines bactéries (*B. fluorescens*, *Azotobacter*, *B. coli*, etc...), peuvent transformer, en milieu alcalin, les sels de manganèse en hydroxyde qui, sous l'action de l'oxygène de l'air, passera à l'état de bioxyde de manganèse. L'hydroxyde peut se former même à une faible concentration d'ions OH — Par l'anhydride carbonique produite par les microbes, les sels organiques de Mn passeront à l'état de bicarbonate de Mn.

Le sulfure de Mn, résultant dans le milieu par une action chimique ou microbienne, peut être oxydé par les microbes et passera à l'état de sulfate, comme le soufre pourra se transformer en acide sulfurique, et l'azote nitreux en acide nitrique assimilable à l'état de nitrate de Mn.

Les peroxydes peuvent être réduits par les microbes en oxyde de Mn. Les oxydases, peroxydases et réductases secrétées par les bactéries pourront modifier les oxydes de Mn.

La décomposition de la cellulose par les microbes aérobies, en présence d'oxyde de manganèse peut donner des oxyacides et des acides gras, tandis que l'action des anaérobies donne seulement des acides gras.

Les composés de manganèse seront transformés, suivant la concentration en ions H ou OH du milieu contenant la cellulose, en oxydes ou ceux-ci en sels de manganèse.

Dans la terre arable, de la même manière, les composés de manganèse seront transformés selon la concentration plus ou moins grande en ions H et OH du milieu, en oxydes de Mn insolubles ou en sels solubles de Mn assimilables par les plantes.

Le fait que la maladie de l'avoine — la chlorose manganique — causée par la pauvreté du sol en manganèse assimilable par ces plantes, a été améliorée par l'addition de vase des marais ou de sulfate d'ammoniaque, paraît être pour l'auteur une confirmation de ses conclusions, car ces fumures augmentent la concentration du sol en ions H, qui interviendront dans la transformation des oxydes de Mn insolubles, en sels assimilables sous l'influence des microbes.

Les minerais de Mn insolubles — le bioxyde et la Haussmannite — peuvent être ainsi employés efficacement comme engrais dans les sols pauvres en manganèse.

AMES J. W. et BOLTZ G. E. (1919) ont étudié dernièrement la sulfofication — l'oxydation microbiologique du soufre — et la nitrification dans leurs rapports avec la potasse et avec d'autres constituants du sol.

Ces deux phénomènes biologiques, nitrification du sang sec et oxydation, par les microbes, du soufre, peuvent solubiliser facilement une partie de la potasse et du calcium, présents dans le sol. Les composés du magnésium seraient plus résistants, mais des quantités appréciables d'aluminium et de manganèse sont solubilisées dans une terre argilo-sableuse par l'acidité engendrée par les microbes oxydant le soufre, mais de moindres quantités subissent cette action dissolvante dans une terre argileuse basique. Les ferments nitriques n'ont aucune action sur l'aluminium et leur pouvoir sur le manganèse est très faible.

EXPÉRIENCES PERSONNELLES

I. — INFLUENCE DU SULFATE DE MANGANÈSE SUR *B. RADICICOLA*

Le rôle si important du manganèse dans les oxydases où il s'est révélé comme l'agent principal des échanges gazeux et les bons résultats obtenus dans la presque totalité des essais faits avec méthode et précision, laissaient supposer, comme G. BERTRAND l'a observé au Congrès de Chimie de New-York en 1912, à propos des engrais catalytiques, que: « lorsqu'on ajoute une substance fertilisante au sol, on n'agit pas uniquement sur la plante dont on veut augmenter la récolte, on modifie encore la nutrition des bactéries, des champignons et de tous les êtres microscopiques qui vivent dans le sol. »

Dans des expériences antérieures, exposées précédemment, plusieurs auteurs avaient mis en évidence la grande sensibilité des moisissures et de quelques bactéries vis à vis du manganèse.

Nous nous sommes proposé d'étudier l'action de cet élément catalytique sur quelques microbes du sol, jouant un rôle dans le métabolisme de l'azote: fixateurs d'azote, ammonisants, etc...

Méthodes de dosages employées

1° Dosage du manganèse: méthode précisée par G. BERTRAND, décrite dans le *Bull. Sc. Pharmacol.*, Mai 1911, et *Bull. de Soc. chim.*, T. 9, 1911, p. 361.

2° Dosage de l'Azote: Méthode Kjeldahl, avec mercure et hypophosph. de soude, suivant Maquenne. — *Guide manip chimie biol.* — G. Bertrand et P. Thomas, Paris, Dunod.

3° Dosage du sucre: Méthode de réduction perfectionnée par G. Bertrand, *Bull. Soc. chim.*, T. 15, (1906) p. 1285 et *Guide manip.* cit.

Les premières séries d'expériences (commencées fin 1913) ont porté sur les *bactéries des nodosités de Légumineuses*, qui n'avaient pas encore été étudiées. (Rés. comm. C. R. t. 160, 22 Févr. 1915, pp. 280-283)

Comme milieu nutritif, nous avons préparé une décoction de haricots blancs (d'après Mazé, 1897-1898) en faisant bouillir deux cent grammes de haricots avec de l'eau de source pour avoir 1.000 cc. de liquide filtré, auquel était ajouté 2 % de saccharose; ce milieu a été réparti par portions de 100 cc. dans des ballons à fond plat d'environ 1 litre, où il occupait une hauteur d'environ 2 cm.

1^{re} série d'expériences. — L'extrait sec pour 100 cc. était de 1 gr. 1538 avec 42 mgr. 5 d'Azote initial et 35 millièmes de mgr. de Mn.

En laissant un ballon comme témoin, on a additionné les autres de quantités croissantes d'une solution de sulfate de manganèse pur; tous les ballons ont été ensuite bouchés avec un tampon d'ouate, stérilisés 25 minutes à + 110° et refroidis.

Pour l'ensemencement, on s'est servi d'une culture faite avec les microbes des nodosités de petits Pois, isolés par plusieurs passages sur du bouillon Mazé gélosé (1). Ensemencés le 6 Janvier 1914, les ballons de cette première série sont restés pendant 48 jours à la température du laboratoire (env. 19°)

(1) On stérilise une racine de pois, portant quelques nodosités, par immersion pendant 5 à 20 minutes dans une solution de sublimé à 1 p. 1000; on lave dans l'eau distillée stérile, puis on passe dans l'alcool et dans la flamme. Avec l'aiguille de platine ou avec une pipette flambée on pique un endroit de la nodosité pour prélever une goutte de son intérieur et on l'ensemence sur le milieu nutritif indiqué. — La température favorable pour les cultures varient entre 10 et 40°

Les cultures examinées au microscope, nous montrent : 1° de tout petits bâtonnets; ce sont les microbes qui ont pénétré du sol dans les racines: 2° des bâtonnets plus gros, qui d'après certains auteurs, varient avec les différentes légumineuses et représenteraient le stade de passage vers la 3^e forme « *bactéroïde* », ramifiée en Y ou T, entourée d'une gaine gélatineuse.

C'est cette mucosité qui caractérise l'assimilation de l'Azote. Dans nos cultures, dans les ballons où l'activité des microbes avait été plus grande, avec maximum d'Azote fixé, le bouillon devenait gélatineux, presque solide.

Dans les milieux artificiels, ce sont surtout les bacilles qui prédominent.

Expérience I

Cultures de *Bac. radicola* (Pois) sur bouillon de haricots après 48 jours à 19°.

Azote initial 42,5 mgr.

Ballons	Dilution du Mn ajouté	Az. final	Az. gagné	Relatif	Rapport : Az. gagné / Az. initial
1. Témoin	—	44,0	1,5	100.	3,5 %
2. add. de 0,01 mgr.	1/10.000.000	58,2	15,7	1046,6	33,9 —
3. — 0,05 —	1/2.000.000	63,5	21,0	1400,6	49,4 —
4. — 0,1 —	1/1.000.000	65,5	23,0	1533,3	54,1 —
5. — 0,5 —	1/200.000	74,6	32,1	2140,0	75,5 —
6. — 1 mgr.	1/100.000	72,2	29,7	1980,0	69,8 —

Le maximum d'Azote gagné se trouvait donc dans le ballon additionné d'un demi-milligramme de manganèse pour 100; il atteignait 75,5 %, ou, en rapportant le témoin à 100, l'optimum donnait 2140,0.

2° *Série d'expériences.* — Le bouillon était un peu plus pauvre en extrait sec — 1 gr. 0742 % — et contenait seulement 35 mg. d'Azote initial et 24 millièmes de mgr. de manganèse initial.

On a préparé 2 ballons de plus que dans la première série, additionnés respectivement de 2 mgr. et de 5 mgr. du métal en expérience.

Une série A de 8 ballons,ensemencés le 23 Mars 1914 est restée pendant 50 jours à la température du laboratoire (19-20°); une autre B,ensemencée le 24 mars, est restée à la même température, pendant 114 jours.

Expérience II

A. Cultures de 50 jours : Sucre initial, 2.257 mgr.; Azote initial, 35 mgr.

Ballons	Dilution du Mn ajouté	Az. final	Az. gagné	Relatif	Rapport %	
					Az. gagné/ Az. init.	Az. gagné/ Sucre init.
1. témoin non add.	—	mgr. 38,08	mgr. 3,08	100	8,8	0,39
2. add. de 0,01 mgr.	1/10.000.000	42,0	7,0	227,2	20,0	0,88
3. — 0,5 —	1/2.000.000	43,12	8,12	263,6	23,2	1,02
4. — 0,1 —	1/1.000.000	44,24	9,24	300,0	26,4	1,16
5. — 0,5 —	2/200.000	45,08	10,08	327,0	28,8	1,28
6. — 1 mgr.	1/100.000	46,30	11,30	366,8	32,2	1,43
7. — 2 —	1/50.000	48,44	13,44	436,3	38,4	1,70
8. — 5 —	1/20.000	47,04	12,04	390,9	34,4	1,52

Expérience III

B. Cultures après 114 jours : Sucre initial, 2.256 mgr. ; Azote initial, 35 mgr.

Ballons	Az. final mgr.	Azote gagné		Rapport %	
		mgr.	relat. tém.	Az. gagné Az. initial	Az. gagné Suc. initial
1. Témoin non add.	36,96	1,96	100,0	5,6	0,25
2. add. de 0,01 mgr.	38,92	3,92	200,0	11,1	0,49
3. — 0,05 —	40,88	5,88	300,0	16,8	0,74
4. — 0,1 —	42,28	7,28	371,4	20,8	0,92
5. — 0,5 —	43,40	8,40	428,5	24,0	1,06
6. — 1 —	44,8	9,80	500,0	28,0	1,24
7. — 2 —	45,92	10,92	557,1	31,2	1,37
8. — 5 —	44,24	9,24	471,4	26,4	1,17

Dans ces deux séries, le maximum d'Azote gagné se trouvait dans les ballons additionnés de 2 mgr. de manganèse en allant, vis-à-vis du témoin (100), resp. jusqu'à 436,3 et 557,1. Le rapport

entre l'Azote gagné et le sucre initial était, pour l'optimum de 2 mgr., resp. de 1,70 % et 1,37 %, c'est-à-dire que pour 100 parties de sucre il y avait 1,70 ou 1,37 d'Azote gagné. En cherchant à doser le sucre final, non consommé, dans les ballons de la seconde série, nous n'en avons trouvé que des traces, sauf dans les ballons 6 et 7 où il y en avait encore des quantités remarquables.

Expérience IV

Dans deux dernières séries de cultures renfermant : 1. gr 012 % d'extrait sec ; 35 mgr. d'azote initial ; 2268 mgr. de sucre initial et 0 mgr. 02 de manganèse laissées, l'une, au laboratoire souterrain à + 15°, l'autre, dans la chambre thermostatée à + 27°, ensemencées l'une le 27 juillet 1914, l'autre le 14 Août 1914, sont restées — à cause des événements — respectivement 138 et 142 jours. A la fin on ne constata pas d'augmentation d'azote mais bien au contraire, une légère perte de cet élément ; tout le sucre était consommé sans doute depuis longtemps déjà, l'intervalle de temps ayant été trop long.

Nous constatons d'après ces résultats, que *l'addition de faibles proportion de Manganèse a eu une influence favorable sur le développement des Bactéries des nodosités, et, par cela sur la fixation d'Azote*, qui a été très sensible surtout dans la première série, même avec un dix-millionième de Mn. (1.046 vis-à-vis du témoin 100), avec un maximum de fixation d'Azote de 21,40 fois plus grande que dans le témoin, avec 0 mgr. 5 de Mn ajouté.

Dans les expériences publiées plus tard, par De GREG. ROCASOLANO (1916), l'optimum favorable a été, pour le Bac. radicola (du trèfle) 6 mgr. de Mn pour 100 c. c. avec une fixation d'Azote triple du témoin.

FELLERS (1919) constate très peu d'effets avec addition de Manganèse sur la formation de nodosités sur Soja.

2. — INFLUENCE DU SULFATE DE MANGANÈSE SUR L'AZOTOBACTER CHROOCOCCUM.

Dans des expériences antérieures, LIPMAN (1905) pour une addition de 1 à 10 mgr. % de sulfate de manganèse n'avait constaté aucune influence sur la fixation d'Azote.

STOKLASA (1906), fit des essais avec le chlorure de manganèse et trouva une influence favorable pour la dose de 1 mgr. %.

KASERER (1910) constata le même effet favorable, avec 10 mgr. % de sulfate de manganèse.

OMELIANSKY (1915-16) constata que l'addition de 2 mgr. $\%$ de sulfate de manganèse retarde la fixation d'Azote.

ROCASOLANO (1916) observa une influence favorable du chlorure de manganèse, avec le même optimum que pour le *Bac. radicola* (6 mgr. $\%$).

Nous avons commencé nos expériences sur l'*Azotobacter chr.* (que nous avons isolé du jardin de l'Institut Pasteur), au mois d'Avril 1915, toujours avec des additions croissantes de sulfate de manganèse. Pour isoler l'*Azobacter chr.* on se sert de préférence d'une solution mannitée (BEIJERINCK), la mannite empêchant le développement des ferments butyriques et on ensemence avec un peu de terre. La quantité de terre nécessaire varie avec les auteurs : Beijerinck prenait 0 gr. 1 — 0 gr. 2, d'autres savants prennent 5, 10 et même 20 gr. de terre. OMÉLIANSKY prend 1 — 2 gr. de terre pour ensemencer 100 cmc. de milieu nutritif.

BEIJERINCK dans ses dernières expériences (1909) préférait pour l'isolement de l'*Azotobacter*, un milieu renfermant pour 100 cmc. d'eau :

Malate de calcium.	20 gr.
Phosphate bipotassique	0 gr. 5

tandis que les savants russes OMÉLIANSKY et SZEWEROWA (1911) se servaient d'une solution renfermant pour 1000 cmc. d'eau :

Dextrine	20 gr.
Phosphate bipotassique	1 gr.
Sulfate de magnésium.	0 gr. 5
Graie	10 gr.

Nous nous sommes servis de la solution mannitée de Beijerinck. On verse 50 — 100 cmc. de milieu nutritif dans des fioles coniques à fond large, l'épaisseur de la couche liquide ne dépassait pas 1 cm.

Après stérilisation, on ensemence avec 1 — 2 gr. de terre de jardin. On conserve les fioles à 25-30° — la température qui convient le mieux au développement de l'*Azotobacter*. Après quelques jours (environ 6-8) il se forme une membrane caractéristique brune à la surface du liquide. Dans une trace de cette membrane, on reconnaît l'*Azotobacter chr.* au microscope sous la forme de diplocoques un peu allongés, souvent entourés d'une capsule muqueuse ; les cellules présentent 3 ou 4 corpuscules réfringents et un ou plusieurs cils vibratiles.

On peut l'isoler à l'état pur après 3-4 réensemencements dans le même milieu ; pour cela on dilue les traces qui servent au réensemencement dans de l'eau stérilisée ou dans un peu de solu-

tion physiologique de chlorure de sodium (0,85 %). En chauffant une culture d'*Azotobacter* à 45-50° pendant quinze minutes, on élimine les bactéries sans spores qui l'accompagnent. Pour l'isolement définitif, on se sert de milieux solides, — mêmes solutions avec 2 % de gélose — où l'*Azotobacter* se développe mieux. Pour contrôler la pureté de la culture, on avait recommandé le réensemencement dans le bouillon ordinaire peptonisé (GERLACH, VOGEL, etc.), où on croyait que l'*Azotobacter* ne pousse pas. Omeliansky avait remarqué que ce microbe s'y développe faiblement et considère ce procédé de contrôle comme inutile ; il suffit de préparer des nouvelles plaques de gélose et d'obtenir des colonies uniformes typiques, comme des gouttes d'empois d'amidon qui augmentent et deviennent brunes, presque noires. Les colonies des espèces étrangères forment des gouttes aqueuses transparentes.

Une fois l'*Azotobacter* isolé on peut la cultiver sur des solutions de *glucose* où on peut mieux apprécier son activité fixatrice d'Azote en calculant la valeur du rapport $\frac{(+ N)}{(- C)}$ entre l'Azote fixé et les matières énergiques décomposées. Pour cela on dose le sucre resté par la méthode de GAB. BERTRAND. Comme aliments hydrocarbonés peuvent servir aussi : la lévulose, le gélactose, la saccharose (contestée par Gerlach et Vogel) et le maltose.

Parmi les alcools on peut employer : la glycérine, l'alcool (moins de 2-3 %).

Le malate de calcium dont Beijerinck se servait, peut être remplacé par des sels d'autres acides organiques : propionique, butyrique, lactique, succinique, acétique et citrique. L'*Azotobacter* se développe aussi bien sur la gélose de haricots qui sert pour les cultures des bactéries des nodosités.

Expérience V

A. *Solution de mannite*. — On aensemencé le 8 avril 1915 une série de fioles coniques de 250 cc., contenant 50 cc. d'une solution de : mannite 2 gr. pour 100 cc. d'eau de source, phosphate bipot. 0 gr. 02.

Ces cultures sont laissées à 25° C., une série pendant 3 semaines et une autre pendant 4 semaines.

Cultures	3 semaines		4 semaines		Observations
	Azote gagné		Azote gagné		
	mgr.	Rel. tém.	mgr.	Rel. tém.	
1. Témoin sans Mn.	2,24	100,0	1,96	100,0	Après 4 semaines les cultures étaient plus visqueuses.
2. add. de 0,01 mgr.	2,24	100,0	2,24	114,0	
3. — 0,05 —	2,66	118,7	2,24	114,0	
4. — 0,1 —	2,66	118,7	2,24	114,0	
5. — 0,5 —	2,66	118,7	3,92	200,0	Après 4 semaines l'Azote fixé est dou- ble pour les doses de 1/2, 1 et 2 mgr.
6. — 1 —	2,86	127,6	3,92	200,0	
7. — 2 —	2,80	125,0	3,92	200,0	
8. — 5 —	2,52	112,5	3,64	185,7	
9. — 10 —	2,24	100,0	3,36	171,4	

Expérience VI

B. *Solution de glucose.* — On a ensemencé le 19 avril 1915 des cultures faites avec une solution de : 2 gr. de glucose pour 100 cc. d'eau de source, 0 gr. 02 de phosphate bipotassique, en fioles avec 50 cc. de liq., laissées 30 jours à 25°.

Cultures	gluc. resté	Az. fixé	Azote gagné		Observations
			p. 1 gr. de suc.	Rel. Tém.	
1. Témoin sans Mn	mgr. 85,33	mgr. 2,10	2,30	100,0	Glucose non consommée après 30 j. env. 8 ctg. sur 1 gr. (moins de 10 %).
2. add. de 0,01 mgr.	85,33	2,24	2,44	106,0	
3. — 0,05 —	82,53	2,24	2,43	105,6	
4. — 0,1 —	86,69	2,52	2,75	119,5	
5. — 0,5 —	82,53	3,36	3,66	159,0	Maximum d'Azote fixé avec 1/2 mgr. de Mn.
6. — 1 mgr.	83,3	2,80	3,05	132,6	
7. — 2 —	79,76	1,96	2,13	92,6	
8. — 5 —	79,3	1,96	2,12	92,1	
9. — 10 —	79,3	1,96	2,12	92,1	

Expérience VII

C. *Terre de jardin* (Institut Pasteur), contenant : Azote % 0 gr. 4452 (terre fine séchée à l'air ou 0 gr. 165 % terre fr. nat.), Mn soluble ac. acétique à 10 % — 0 mgr. 4 %; Mn soluble H Cl. conc. 6 mgr. %.

Stérilisée,ensemencée le 16 avril 1916; fioles coniques avec 50 gr. de terre, laissée pendant 35 jours à 25°.

Cultures	Azote total % gr.	Azote gagné		Observations
		mgr.	Rel. tém. %	
1. Témoin non stér. (et nonensemencé)	0,4704	25,0		Moyenne de 2-3 fioles
2. Tém. sans add. Mn	0,525	79,8	100,0	
3. add. de 0,01 mgr.	0,540	94,8	117,7	
4. — 0,05 —	0,546	100,8	126,3	Maximum d'Azote fixé avec 1/10-1/2 mgr. de Mn.
5. — 0,1 —	0,5516	106,4	133,3	
6. — 0,5 —	0,5516	106,4	133,3	
7. — 1 —	0,5464	101,2	126,8	
8. — 2 —	0,5460	100,8	125,0	
9. — 5 —	0,5208	75,6	94,7	
10. — 10 —	0,5012	56,0	70,0	

Expérience VIII

D. *Terre de jardin*, fioles 50 gr. de terre (*même composition*), avec addition de : 1 gr. de mannite, 5 cc. d'eau.

35 jours dans la chambre thermostat à 25°,ensemencées le 25 avril 1915, arrêtées le 2 juin 1915.

Cultures	Azote total % gr.	Azote gagné		Observations
		mgr.	Rel. témoin	
1. Témoin non stér.	0,4620	16,8		En présence de mannite la fixation d'azote qui était nulle sans addition de Mn, atteint 30,8 mgr. avec l'optimum de 1/2 mgr., descend avec 1 mgr. pour devenir négative (perte d'Azote) avec des doses supérieures.
2. Tém. sans add. Mn	0,4452	0	100	
3. add. de 0,01 Mn.	0,4480	+ 2,8	280	
4. — 0,05 —	0,4594	+ 14,2	1.420	
5. — 0,1 —	0,4620	+ 16,8	1.680	
6. — 0,5 —	0,4760	+ 30,8	3.080	
7. — 1 —	0,4594	+ 14,2	1.420	
8. — 2 —	0,4368	— 8,4		
9. — 5 —	0,4288	— 16,4		
10. — 10 —	0,3500	— 95,2		

Expérience IX

E. Milieu glucosé-gélosé. — Une série de fioles coniques de 250 cc. contenant 15 cc. d'un milieu solide renfermant % : glucose 2 gr., gélose 2 gr. $\text{PO}^4\text{K}^3\text{H}$ 0 gr. 10, MgSO^4 — 0 gr. 05, craie.

On ensemence chaque fiole avec 10 gouttes d'une culture de 4 jours et on laisse à l'étuve (29°-30°).

Cultures	Après 10 jours		Après 15 jours		Observations
	Azote gagné	Relatif au témoin	Azote gagné	Relatif au témoin	
1. tém. nonensem..	1,12		1,12		Moyenne sur 3 fioles
2. tém. sans Mn. . .	3,22	100	3,61	100	
3. add. de 0,01 mg. Mn	3,78	117	4,27	118,2	
4. — 0,1 —	4,13	128,2	4,865	134,7	Maximum d'Azote gagné avec 1/10 de mgr. de Mn.
5. — 1 —	3,71	115,2	4,13	114,4	
6. — 10 —	3,15	97,8	3,54	98,0	Belles cultures brunes, mucosité abondante.

Expérience X

F. Milieu solide (gélifié) avec extrait de chanvre.

OMELIANSKY (1917) avait recommandé l'emploi d'un extrait de lin, qui aurait une influence favorable sur la bactérie et sur la fixation par l'apport de matière azotée organique (état colloïdal). Faute de lin nous avons employé du chanvre. Le milieu contenait pour 100 cc. : glucose 2 gr., extrait de chanvre (1) 20 cc., $\text{PO}_4\text{K}^2\text{H}$ 0 gr. 10, Mg SO_4 — 0 gr. 05, Craie.

On aensemencé le 7 décembre 1918. Des fioles avec 15 cc. ont été laissées pendant 10 jours, et des fioles avec 25 cc. pendant 20 jours.

Azote initial pour 15 cc. = 35 mgr.

Cultures	10 jours		20 jours		Observations
	Azote total 15 c.c.	Relatif au témoin	Azote total 15 c.c.	Relatif au témoin	
1. tém. nonensem.	37,80		63,24		
2. tém. sans Mn. . .	41,44	100	86,38	100	Moyenne de 2 fioles
3. add. de 0,01 mg. Mn	44,38	107	89,74	103,8	Cultures brunes- rougeâtres.
4. — 0,1 —	46,34	111,8	95,90	111,0	
5. — 1 —	59,08	142,5	99,54	115,2	
6. — 10 —	44,78	108	89,40	103,5	
Témoin nonensem. .	37,52		61,84		Optimum = 1 mgr. Mn avec gain d'Azote de 42,5 0/0 après 10 j. et seulement 15,2 0/0 après 20 jours.

Expérience XI

G. Milieu liquide d'Omeliansky (différ. chanvre au lieu de lin).

Fioles coniques de 250 cc. avec 50 cc. de liquide (même formule) : glucose 2 gr. 10, $\text{PhO}_4\text{K}^2\text{H}$, etc., craie.

Le maximum d'Azote gagné fut obtenu avec addition de 1/10 mgr. de Mn = 47 0/0 après 10 jours, et après 20 jours on a trouvé plus d'Azote dans les fioles avec addition de 1 mgr. de Mn.

(1) 50 gr. de filasse de chanvre sont mis à macérer quelques heures avec 1 litre d'eau du robinet, on met à l'autoclave à 115° (1/2 heure), on filtre et on neutralise avec de la soude 5 0/0, jusqu'à réaction faiblement alcaline.

Cultures	Dilution	10 jours		20 jours		Observations
		Az. total mg.	Az. gagné ‰	Az. total mg.	Az. gagné ‰	
Témoin avant l'ensemencement.		1,19				Moyenne de 2 fioles
Témoin sans add. Mn		3,57	100	4,69	100	
Add. de 0,01 mgr. Mn	1/5.000.000	3,95	110,7	4,79	102,1	Après 10 jours encore traces de sucre
— 0,1 —	1/500.000	5,25	147,0	5,07	108,4	
— 1 mgr. Mn	1/50.000	4,45	124,6	5,56	118,5	Après 20 jours sucre disparu.
— 10 — —	1/5.000	4,34	121,5	4,83	103,19	

3° INFLUENCE DU SULFATE DE MANGANÈSE SUR LE CLOSTRIDIUM PAST.

Expérience XII

A. On a employé le milieu de Winogradsky, des fioles coniques de 250 cc. avec 100 cc. de liquide, renfermant pour 1000 cc. : 15 gr. de glucose, 1 gr. de $\text{PO}_4\text{K}^2\text{H}$, 0 gr. 50 de Mg So^4 , 0 gr. 02 de Fe SO^4 et de NaCl et craie.

Les fioles furentensemencées le 29 janvier 1916 avec un peu de terre de l'Inst. Pasteur, d'où on élimine les espèces étrangères par une pasteurisation à 75°. Ces cultures furent gardées 20 jours à 25° C.

Cultures	Gluc. non consommé	Az. total mgr.	Azote gagné		Observations
			pour 1 gr. gluc.	Relatif témoin	
1. Témoin sans Mn	mgr. 741	2,824	3,72	100	
2. add. de 0,01 mgr.	38	4,61	3,15	84,6	
3. — 0,05 —	55	3,45	2,38	63,9	Les résultats sont incertains, à cause, probablement, de l'impureté de la culture.
4. — 0,1 —	82,5	4,54	3,20	86	
5. — 0,5 —	105	4,74	3,39	91,1	
6. — 1 —	582	5,41	5,89	158,3	
7. — 2 —	825	2,382	3,52	94,6	
8. — 5 —	507,5	2,68	2,70	72,5	
9. — 10 —	771	3,55	2,49	66,9	

Dans cette solution de glucose, après l'ensemencement, a lieu une fermentation butyrique caractéristique par son odeur spéciale de fromage pourri. Il se produit de l'acide butyrique normal, de l'acide acétique, des traces d'acide lactique et de plusieurs alcools (éthylque, propylque, butylque) et des gaz : Hydrogène et acide carbonique.

En éliminant par une pasteurisation à 75° et des réensemencements successifs, les espèces étrangères, on isole d'abord du dépôt de ces fermentations trois microbes :

1° De gros bâtonnets cylindriques — le *Clostridium* Past. — se colorant en violet par l'iode, renflés au milieu et rétrécis aux deux bouts. Ils forment de grandes spores qui ne se colorent plus par l'iode. Ces spores sont très résistantes ; WINOGRADSKY a constaté que même après vingt ans — à l'état desséché — elles avaient gardé la propriété de fixer l'azote libre.

Le *Clostridium* est anaérobie ; dans les cultures impures il est privé de l'oxygène, par deux autres microbes aérobies qui l'accompagnent :

2° Un bacille α (alpha) sporogène, volumineux, se présentant sous forme de filaments, se divisant en chaînettes d'articles arrondis et 3° Un bâtonnet β (bêta) très mince, en filaments longs, sinueux. On peut isoler le *Clostridium* en cultures anaérobies sur pomme de terre, carotte, ou dans une couche profonde de liquide nutritif avec craie, dans le vide. Il ne pousse pas sur gélatine.

Au lieu de glucose on peut se servir de : lévulose, galactose, saccharose, inuline ou dextrine.

Expérience XIII

B. Dans une deuxième expérience, on a employé le milieu indiqué par Omeliansky, mais avec extrait de chanvre au lieu d'extrait de lin.

Cultures pures. Fioles coniques avec 100 cc. de liquide : extrait de chanvre 20 cc., glucose 2 gr., $\text{PO}^4\text{K}^3\text{H}$ 0 gr. 10, Mg SO^4 0 gr. 05 pour 100 cc. d'eau distillée, craie.

(Azote initial 0 mg. 4 ‰).

Cultures	Dilution du Mn	Azote total mgr.	Azote gagné		Observations
			pour 1 gr. gluc.	Relatif au témoin	
1. Témoin non ens.		1,82			Ensemencées le 16 Avril 1919 arrêtées 30 jours après, le 16 Mai 1919.
2. — sans Mn.		5,64	2,62	100,0	
3. Add. de 0,01 mgr.	1/10.000.000	6,82	3,21	122,5	
4. — 0,1 —	1/1.000.000	7,42	3,51	133,3	Moyenne de 2 fioles.
5. — 1 mgr.	1/100.000	6,37	2,98	111,4	
6. — 10 —	1/10.000	5,0	2,30	80,1	

Tout le glucose
consommé.

Dans la culture pure de *Clostridium* Past., la fixation d'Azote a été favorisée par l'addition de sulfate de manganèse, l'Azote fixé a été augmenté par des doses croissantes de 1/100 et 1/10 de mgr.

Avec l'optimum de 0 mgr. 1 de Mn, l'Azote fixé a été de 33,9 % plus fort que dans le témoin. Avec 1 mgr. de Mn, l'augmentation est seulement de 11,4 % et avec 10 mgr. de Mn, la fixation est moindre qu'en l'absence de Mn.

Nous avons vu qu'en Espagne, de Rocasolano avait trouvé pour le *Clostridium* un optimum de 6 mgr. de Mn, avec une fixation maximum de 4 mgr. d'Azote.

La fermentation ammoniacale

Les matières azotées organiques qui se trouvent dans le sol et surtout les substances albuminoïdes animales et végétales, sont décomposées par une flore très variée de microorganismes aérobies et anaérobies qui transforment l'Azote organique par dégradations successives en ammoniacque, avec production en même temps d'anhydride carbonique et d'eau.

Dans ces fermentations ammoniacales qui peuvent être considérées, d'après Effront, comme le résultat d'une hydrolyse de la substance protéique, interviennent aussi les diastases sécrétées par ces microorganismes (trypsines, amidases, etc.), qui amènent l'azote protéique par des hydratations successives à l'état d'azote aminé et finalement en azote ammoniacal. Les amygdases sont, comme la trypsine, des diastases digestives, produisant l'hydrolyse finale des acides aminés pour les rendre assimilables.

Dans la fermentation ammoniacale de l'urine acide, qui change de réaction étant exposée à l'air et devient alcaline, Vauquelin et Dumas reconnurent seulement le phénomène chimique, la transformation de l'urée en carbonate d'ammoniaque. D'autres auteurs (Jacquemart, en 1843, et Muller, en 1860), pensèrent à une fermentation des substances organiques du dépôt de l'urine altérée.

C'est Pasteur qui isola la *Torula ureae*, qui fut ensuite décrite par Van Tieghem sous le nom de *Micrococcus ureae*, petits éléments arrondis se groupant en chaînettes.

Plus tard, on découvrit d'autres microorganismes qui provoquent la fermentation de l'urée : *Urococcus*, *Urosarcines*, *Planosarcines*, *Urobacillus*, etc. Ils sont très nombreux ; on les trouve dans l'air, dans le sol et les boues, dans les eaux d'égout, dans le fumier et le purin, etc. ; ils hydrolisent non seulement l'urée, mais aussi les autres composés azotés des fumiers et des purins : acide urique, hippurique.

L'hydrolyse de l'urée est provoquée par une diastase sécrétée par les microbes, l'*uréase*, découverte par Musculus, en 1874, et dont le rôle fut bien défini par Miquel. Elle peut être préparée en cultivant un de ces ferments dans une solution appropriée (urine, sol. de peptone additionnée d'urée, etc.), et filtrant à la bougie de porcelaine.

Cette uréase fut trouvée ensuite par divers auteurs dans les moisissures (Kossowicz), dans les champignons (Shibata), et en général dans le règne végétal, (Takeuchi dans les fèves de Soja), etc.

C'est l'uréase qui agit sur l'azote organique dans la fermentation du fumier.

On peut citer encore comme microorganismes produisant de l'ammoniaque : les *Proteus* (*vulgare*, *punctatum*, *erythrogenes*, etc.), *Bact. putrificus*, *B. fluorescens*, *B. mycoides*, *B. subtilis*, *B. mesentericus*, divers ferments butyriques, des moisissures, etc.

4° INFLUENCE DU SULFATE DE MANGANÈSE SUR LES MICROBES AMMONISANTS

Dans des expériences antérieures, KELLEY (1912) avait montré vaguement que l'ammonification était à peu près égale dans les sols avec peu ou beaucoup de manganèse.

GREAVES (1916) a constaté que le carbonate de manganèse avait une action favorable sur la formation d'ammoniaque dans les sols, sans être toxique à aucune des concentrations essayées.

BROWN et MINGES (1916) concluent de leurs expériences — avec des sels de Mn ajoutés aux cultures dans le sol — que « si les sels de Mn en petites quantités augmentent les récoltes, cette augmentation peut être due, en partie, à un effet favorable sur l'ammonisation et sur la nitrification.

DEATRIK (1919) a trouvé que des concentrations faibles de sulfate de manganèse ont stimulé l'ammonification du sang desséché, qui est plus faible en sols alcalins.

Expérience XIV

A. On a employé d'abord une *solution de lait dilué* avec 3 parties d'eau, en fioles coniques avec 50 cc. de liquide etensemencées le 23 novembre 1919 avec 5 cc. d'une dilution de terre de jardin (50/500) ; une première série de fioles a été laissée pendant 8 jours à 26°-28°, une deuxième série pendant 15 jours à la même température.

Cultures	1 ^{re} Série 8 j.		2 ^e Série 15 j.		Observations
	NH ³ formé	Augm.	NH ³ formé	Augm.	
Témoin non stér.	mgr. 0,4				NH ³ initial = 0
2. — sans add. Mn	14,02	100,0	22,78	100	Dans la 1 ^{re} série, après 8 j. le maximum de NH ³ formé était obtenu avec 1/10 de mgr. de Mn; ensuite l'ammoniaque diminuait. Dans la série 2, la formation d'ammoniaque s'est accrue en relation directe avec l'addition de manganèse.
3. add. de 0,01 mg. Mn	15,25	108,8	28,06	123,1	
4. — 0,05 —	20,86	148,7	28,05	123,1	
5. — 0,1 —	21,76	155,2	28,56	125,3	
6. — 0,5 —	20,57	146,7	29,07	127,6	
7. — 1 —	17,85	127,3	31,62	138,6	
8. — 5 —	15,98	113,9	37,74	165,9	
9. — 10 —	11,05	78,8	39,1	171,6	

Expérience XV

B. Dans une autre expérience nous avons employé des boîtes de Pétri avec 50 gr. de *terre de jardin*, avec 10 cc. de dilution de lait (1/3), ensemencées le 23 novembre 1919 avec la dilution de terre.

Cultures après 21 jours à 28°-30°

Cultures	NH ³ mgr.	Relatif au tém.	Observations
1. Témoin non stér.	11,22		La terre renfermait : 0 mgr. 2 de Mn soluble dans l'ac. acétique 10 % pour 50 gr. de terre.
2. Tém. sans add. Mn	25,5	100	
3. add. de 0,01 mg. Mn	26,86	105,3	
4. — 0,1 —	27,88	109,3	La formation d'ammoniaque a été favorisée par l'addition de manga- nèse — avec optimum pour 1/10 de mgr. — mais à partir de 5 mgr. elle est devenue négative.
5. — 1 —	27,2	106,6	
6. — 5 —	24,14	94,6	
7. — 10 —	23,8	93,3	

Expérience XVI

C. La troisième expérience a été faite avec une *solution de peptone* 20/1.000 cc., et addition de Mg Cl² — 1 gr., PO⁴K³H — 1 gr.ensemencée avec une culture pure de *Micrococcus Ureae* isolé par nous d'une urine fermentée, et cultivé sur gélose-peptone additionnée d'urée.

Des fioles coniques avec 50 cc. de liquide ont été laissées pendant 10, 20, 30 jours à 28°-30°.

En solution de peptone, la formation d'ammoniaque a été favorisée par les additions croissantes de Mn, pendant 10 jours, en relation directe avec les quantités de Mn ajoutées. Après 20 et 30 jours, le maximum d'ammoniaque a été formé en présence de 1 mgr. de Mn, tandis que la dose de 10 mgr. a commencé à diminuer cette formation de NH³.

Cultures	10 jours		20 jours		30 jours		Observations
	NH ³ mgr.‰	gain	NH ³ mgr.‰	gain	NH ³ mgr.‰	gain	
1. Témoin sans Mn	24,27	100	43,2	100	48,5	100,	Moyenne de 3 fioles
2. add. de 0,01 mg	28,0	115,3	48,5	112	52,2	107,5	
3. — 0,1 mg	31,7	131,1	54,1	125,2	52,2	107, 5	
4. — 1 mg. Mn	35,46	146,5	58,8	136, 2	55,0	113, 4	La peptone em- ployée renfermait 4 millièmes de mgr. de Mn pour 50 c. c. de solution.
5. — 10 mg. Mn	38,26	158, 0	56,9	131,7	41,0	84,5	

Expérience XVII

D. Cette expérience a été faite avec une solution qui renfermait :

pour 100 c. c.	{ mannite	20 gr.	{ additionnée de 0 gr. 10 de Caséine (préparée par nous du lait) par fiole avec 50 c. c. de liquide.
	{ PO ⁴ K ² H	0 gr. 10	
	{ CaCl ²	0 gr. 20	
	{ MgSo ⁴	0 gr. 20	

Les fioles ont étéensemencées avec une culture pure de *Micrococcus Ureae*, le 24 février 1920, et laissées à 28-30° 15 à 40 jours.

Cultures	Après 15 jours		Après 40 jours		Observations
	NH ³	tem. 100	NH ³	tem. 100	
1. Témoin sans Mn	mg. % 12,13	100	mg. % 14,0	100	Les 10 cgr. de caséine par fiole renfermaient 14 mgr. d'Azote total.
2. add. de 0,01 mg.	13,07	107,7	14,93	106	
3. — 0,1 mg Mn	14,0	115,4	16,8	120	Pas d'ammoniaque initiale, pas de manganèse dans le milieu.
4. — 1 —	13,53	111,5	14,4	103,3	
5. — 10 —	9,33	76,8	13,3	95 0	Moyenne de 3 fioles.

La formation d'ammoniaque dans la solution de peptone augmente en présence du manganèse, avec optimum pour 1/10 de mgr. de Mn, commence à diminuer avec 1 mgr. et devient négative avec la dose de 10 mgr.

RÉSUMÉ DES RÉSULTATS OBTENUS CONCLUSIONS

Les résultats des expériences effectuées avec le Manganèse (sous forme de sulfate) : 1° Sur les *Bactéries des nodosités des Légumineuses*, nous montrent une grande sensibilité de ces micro-organismes vis-à-vis de cet élément, qui agit favorablement et augmente leur activité même par l'addition la plus réduite, 1 centième de milligramme. A cette dose, dans la première expérience qui présentait les plus favorables conditions de milieu, un dix-millionième de manganèse décuple la fixation d'Azote, qui passe de 100 (témoin) à 1.046. L'optimum est représenté par 0 mgr. 5 (1/200.000) de Mn, qui donne une fixation d'Azote de 2.140, par rapport au témoin (100).

Dans les expériences suivantes, avec moins d'Azote initial dans le bouillon de culture, la fixation d'Azote atteint après 50 jours 436,3 (rapp. au témoin), et après 114 jours 557,1, avec le même optimum de 2 mgr. % de Mn. Cette fixation diminue respectivement à 390,9 et 471,4 avec 5 mgr. de Mn.

2° L'addition de Manganèse s'est montré également favorable sur l'*Azotobacter chroococcum*, avec un optimum oscillant entre 1 mgr. et 2 mgr. et un maximum d'Azote fixé de 200 (rapp. au témoin 100), en solution de mannite. En cultures liquides la fixation d'Azote est diminuée avec 5 et 10 mgr. de Mn, mais elle est gênée et devient négative seulement en terre, surtout avec addition de mannite. Il y a probablement un excès d'oxydation. Dans cette dernière condition la fixation est nulle sans addition de Mn et atteint 30 mgr. 8 d'Azote avec 0 mgr. 5 de Mn.

3° Pour le *Clostridium Pastorianum*, l'optimum est 0 mgr. 1 (un millionième) de Mn, avec une fixation d'Azote de 133,3 (rapp. témoin 100) en culture pure, et diminue avec des additions croissantes ;

4° La production d'Ammoniaque (*Ammonification*), à partir des différentes substances albuminoïdes (lait, peptone ou caséine pure) en milieu liquide ou en terre, est influencée favorablement

par des additions croissantes de Mn, qui, même à doses supérieures à 10 mgr., n'est pas toxique, mais diminue seulement dans quelques cas, la formation d'Ammoniaque.

La production d'Ammoniaque est plus grande, avec une dilution de terre, dans une solution de lait, avec addition de 0 mgr. 1 de Mn, quand elle atteint, après 8 jours, 155,2 (rapp. au témoin 100), et dans une deuxième série, après 15 jours, elle augmente en relation directe avec les doses croissantes de Mn, atteignant 171,6 avec 10 mgr. de Mn.

L'ensemencement avec le *Micrococcus ureae*, donne un maximum d'Ammoniaque (158) en solution de peptone avec 10 mgr. de Mn, après les premiers 10 jours, diminuant ensuite après 20 jours (131,7), et surtout après 30 jours (84,5). Le même ferment ammoniacal, dans une solution avec *Caséine*, présente un optimum — 115,4 — après 15 jours, et — 120 — après 40 jours, avec 0 mgr. 1 de Mn.

De ces 4 microorganismes : *Bacillus radiculicola*, *Azotobacter chroococcum*, *Clostridium Pastorianum* et *Micrococcus ureae*, le plus sensible s'est montré *Bac. radiculicola* qui a décuplé l'Azote fixé, avec la plus faible addition de Mn (un centième de mgr.), tandis que l'optimum le plus bas a été présenté par *Clostridium P.* — chose qui était à prévoir pour un anaérobie — avec un dixième de mgr.

Ces résultats qui nous montrent l'action favorable exercée par le Manganèse sur quelques microorganismes des plus utiles pour la fertilité du sol, peuvent présenter un intérêt théorique et un intérêt pratique.

Ces résultats présentent un intérêt théorique, parce qu'ils contribuent à nous donner encore une explication du rôle fertilisant de cet élément introduit en quantités et en conditions appropriées dans le sol.

On savait que le Manganèse intervient dans la croissance des plantes, facilitant les réactions diastasiques — comme GAB. BERTRAND l'a démontré pour la Laccase et ensuite d'autres auteurs pour les plantes — et qu'en même temps il contribue à la solubilisation et l'assimilation des différentes substances nutritives se trouvant sous forme insoluble dans le sol, comme il a été montré par différents auteurs, BERNARDINI pour la solubilisation de la Chaux et de la Magnésie, GREAVES pour celle de l'Acide phosphorique, etc.

Ces résultats démontrent une influence favorable du Manganèse sur l'activité de quelques microbes qui prennent une large part dans le processus assurant la fertilité du sol.

Les résultats obtenus présentent aussi un *intérêt pratique*. Dans les conditions actuelles, tant de circonstances mettant les cultivateurs dans l'impossibilité matérielle de se procurer les engrais habituels (phosphates, potasse, nitrates, etc.), on pourra, par une addition appropriée et économique d'engrais manganésés, qui stimulent l'activité de la microflore du sol, assurer aux plantes une meilleure utilisation du capital d'éléments nutritifs qui existe déjà dans le sol sous forme inassimilable.

BIBLIOGRAPHIE

- ABELOUS et BIARNES (1897). Sur l'existence d'une oxydase chez l'écrevisse. *Soc. Biologie*, 173.
- (1897) Oxydase des Crustacés, *Idem*, 249.
- — Oxydase chez les Mammifères, *Idem*, 285.
- — Oxydase chez les Mammifères, *Idem*, 493.
- ADAMETZ (1886). Untersuchungen über die niederen Pilze der Ackerkrume. *Thèse*. Leipzig.
- ALLEMEYER FRIED. (1912). Die Bedeutung der Manganverbindungen als Düngemittel. *Thèse*. Erfurt, Jena.
- ALSTINE, van E. (1918). Recherches sur les déplacements des principes fertilisants dans le sol. *Soil Science*, v. VI, N° 4, pp. 281-308.
- AMES J. W. et BOLTZ G. E. (1919). Sulfofication et nitrification dans leurs rapp. avec la potasse et avec d'autres constituants du sol. Baltimore. *Soil Science*, v. VII, n° 3, pp. 183-195 (*Bull. rens. agr.*, Rome, Janv. 1920).
- ANDRE G. Chimie agricole, I. Chimie végétale, II. Chimie du sol, 2 vol.
- Les doctrines agricoles, dans « Lectures agricoles » *Encycl. agr.*
- ARNY A. C. et TATCHER R. W. (1915-1917). The Effect of different methods of Inoculation on the Yield and Protein Content of, *Altalfa*. *J. of the Americ. Soc. of Agronomy*, VII, 7, pp. 172-185f v. 9, pp. 127-137. *Bull. rens. agr.* Rome. Janv. 1918, p. 46.
- ASHBY (1906-07). *The Journal of Agric. Science*. Einige Beobachtungen über die Assimilation von atmosphärischen Stickstoff durch frei lebende Bodenorganismen (Ref. *Jahresbericht* über die Fortschritte auf dem Gesamtgebiete der *Agrik. Chemie*, Dritte Folge, IX, 1906, p. 79).
- ASO K. (1902-03). On the physiol. infl. of Manganese compounds on Plants. Tokyo Imp. Univ., *Coll. Agr. Bull.* 5: 177-185.
- (1904-05). On the practical applic. of Manganous chlorid in rice culture. Tokyo Imp. Univ., *Coll. Agr. Bull.* 6: 131-133, et *Centralbl. f. Agrik. Chemie* 1908. pp. 710-711.
- ATWATER (1884-85). On the acquisition of atmospheric nitrogen by plants *Americ. Chem. Journ.* t. VI, p. 365.
- ATWATER et WOODS (1891). *Idem*. t. XIII, p. 42.
- BALLAND (1900). Comp. et valeur alimen. des Mammifères, Oiseaux et Reptiles. *C. R.* (1), t. 130, p. 531.
- BARTEL CHR. (1914). Die Einwirkung org. Stoffe auf die Nitrif. und

(1) *C. R.* = Comptes-rendus de l'Acad. des Sciences de Paris.

- Denitr. in Ackererde, *Zeitschr. f. Gärungsphysiol.* t. IV, p. 11-48.
- (1917). Die Geisseln des *Bact. radiculicola* Beyer. *Zeitschr. f. Gärungsphysiol.* t. IV, N° 1, pp. 13.
- (1919). Cultures de Bactéries sur terre stéril. Meddlanden från K. Vetenskapsakademiens Nobelinstitut », t. V, N° 20. *Bull. Inst. Pasteur*, N° 9, mai 1919.
- BARTMANN H. (1910). Le Manganèse en Agriculture, *Journ. Agric. Prat.*, p. 115.
- (1910). Le Mang. en champ d'expérience en France. *Idem*, p. 566.
- BEAUVERIE J. (1919). Revue d'agronomie, *Revue gén. des Sciences* N° 12 p. 370.
- BECHAMP (1859). Sur la présence du Manganèse, *C. R.* t. 49, p. 895.
- (1860), *Idem*, *Ann. d'Hygiène*, 2^e s. 13 pp. 212-223.
- BECKWITH T. H. et VASS A. F. (1914). A possible improvement in the technique of determin. of the ammonif. power of soils, *Science*, n. s. 39, p. 765.
- BEIJERINCK M. W. (1888). Die Bakterien der Papilionaceen-Knöllchen, *Botan. Zeit.*, t. 46, pp. 725, 741, 758.
- (1890). Künstliche Infektion von *Vicia Faba* mit *Bac. rad.* *Bot. Zeit.*, t. 48, p. 838.
- (1894). Ueber die Natur der Fäden der Papilionaceen-Knöllchen, *Centralbl. f. Bakt.* 1. Abt., t. XV, p. 728, 732.
- (1901). Ueber oligonitrophile Bakterien, *Centralbl. f. Bakter.* 2 Abt., t. VII, p. 561.
- BEIJERINCK M. W. et VAN DELDEN (1902). Ueber die Assimilation des freien Stickstoff durch Bakterien, *Centralbl. f. Bakter.* 2 Abt. t. IX. p. 3.
- (1909). *Idem*, *Centralbl. f. Bakt.* t. 22, p. 443.
- BENECKE (1887). Ueber die Knöllchen an den Leguminosen Wurzeln, *Bot. Centralbl.*, t. XXIX, p. 53.
- BERNARDINI L. (1910). Funzione del Manganese nella concimazione, *Le Stazion. sperim. agric. ital.*, vol. 43, pp. 217-240. Modena.
- BERTHELOT (1876). Sur l'absorption de l'azote libre par les matières organiques à la température ordinaire. *C. R.*, t. 82, p. 1283 et 1357
- (1885). Fixation directe de l'azote. *C. R.*, t. 101, p. 775.
- (1886). *Idem*. *C. R.* t. 102, p. 954, 1089, 1286, 1428. (et ANDRÉ).
- — *Idem*. *C. R.* t. 103, p. 1101.
- (1887). *Idem*. *C. R.* t. 104, pp. 205 et 625.
- (1890). Travaux de la station de Chimie agricole de Meudon, (1883-1889). *Ann. Sc. Agric.*, 7^e an., p. 353.
- (1892). Nouvelles recherches sur la fixation de l'azote. *C. R.* t. 115, p. 563 et 737.
- (1893). *Idem*, *C. R.* t. 116, p. 842. *Ann. Ch. et Ph.*, t. 30, p. 449.
- — Observ. sur la Note de Winogradsky: sur l'assimil. de l'azote. *C. R.* t. 116, p. 1388.
- (1899). Chimie végétale et agricole, 4 vol. Paris.

- BERTRAND GAB. (1894). Sur le latex de l'arbre à laque. *C. R.* t. 118 p. 1215
- (1895). Laccase et pouvoir oxydant. *C. R.* t. 120, p. 266.
- — La laccase chez les végétaux. *C. R.* t. 121, p. 166.
- BERTRAND GAB. et BOURQUELOT (1895). La laccase dans les Champignons. *C. R.* t. 121, p. 783. et *Bull. Soc. Biol.*, 10^e s., t. II, p. 579.
- BERTRAND GAB. (1895). La laque et la laccase. *Arch. Physiol. norm. et path.* 1 janvier 1896.
- (1896). Idem. *C. R.* t. 122, pp. 1132-1135, et *Bull. Soc. Chim.* 3 s., t. 15, p. 791.
- (1897). Sur l'intervention du Mn dans les oxyd. prov. par la laccase. *C. R.* t. 124, p. 1032, et *B. Soc. Chim.* 17, p. 619, p. 135.
- (1897). Sur l'action oxyd. des sels mang. etc. *C. R.* t. 124, p. 1355.
- — Recherches sur la laccase, etc. *Ann. Chim. et Phys.* 7^e s. 12, p. 115-140.
- (1897). Sur le pouv. oxyd. des sels mang. et sur la const. chim. de la laccase. *Bull. Soc. Chim.* 3^e s. 17, pp. 755-756.
- (1897). Nouv. rech. sur les ferm. oxyd. ou oxydases. *Ann. agr.* t. 22, pp. 385-399.
- (1897). Les oxydases ou ferm. sol. oxydants. *Rev. scient.* 4^e s. 8 pp. 65-72.
- (1903). Sur l'oxyd. du gayacol par la laccase. *C. R.* t. 137, p. 12.
- — Sur les engrais catalytiques. *Bericht. internat. Congress.* Berlin, t. 3. p. 839.
- (1904). Action de la laccase sur le gayacol. *Ann. Inst. Past.* t. 18. Février.
- (1905). Sur l'emploi favorable du Mn comme engrais. *C. R.* t. 141, p. 1255.
- (1905). Le Manganèse dans la nature. *Confér. Rev. Chim. pure et appliquée.* t. 8, pp. 205-217.
- (1905). Recherches sur le latex de l'arbre à laque. *Bull. Soc. Chim.*, 3^e s., t. 2, p. 718.
- (1906). Les engrais catalytiques. *Congrès Intern. Chim.*, Rome.
- — Dosage des sucres. *Bull. Soc. Chim.*, t. 15, p. 1285.
- (1909). Sur les engrais catalyt. *Seventh Int. Congress Applied Chem.*, London, p. 159.
- (1911) Recherche et dosage de pet. quantités de Mn, en partic. dans les subst. organ., *Bull. Sc. Pharmacol.*, 18, p. 193.
- — Idem. *Bull. Soc. Chim.*, 4^e s. 9. p. 361.
- (1911). Engrais catalyt. et cult. betterave. *Rev. Sc.*, 678.
- BERTRAND, G. et JAVILLIER, M. (1911). Influence du Mn sur le développ. de l'*Aspergillus niger*, *C. R.*, t. 152, p. 225.
- (1911). Idem. *Bull. Sc. Pharmacol.*, 18, pp. 65 et 321.
- — Influence combinée du Zn et du Mn sur le développ. de l'*Asperg. niger*. *C. R.*, t. 152, p. 900.
- — Influence du Zn et du Mn sur la composition minérale de l'*Aspergillus niger*, *C. R.*, t. 152, p. 1337.
- (1912). Action du Mn sur *Aspergillus niger*. *Bull. Soc. Chim.*, t. 11, pp. 213, 347, 400 et 494.

- BERTRAND, G. (1912). Sur l'extraordinaire sensibilité de l'*Asperg. niger* vis-à-vis du Mn, *C. R.*, t. 154, p. 616, et *Bull. Sc. Pharmacol.*, n° 4, Avril.
- — Sur le rôle capital du Mn dans la production des conidies de l'*Aspergillus niger* *C. R.*, t. 154, p. 381, et *Bull. Sc. Pharmacol.*, n° 6, Juin.
- — Sur le rôle des inf. petits chim. en Agriculture. Confér. VIII^e Congrès Chimie appl., New-York, reprod. *Ann. Inst. Pasteur, Bull. Sc. Pharm.*, Janv. 1913, et *Revue Scientifique*, 1913 (et Confér. Conserv. Arts et Métiers. Paris).
- BERTRAND, G. et MEDIGRECEANU (1912). Sur le Mn normal du sang. *C. R.*, t. 154, p. 941.
- — Sur la présence et la répartition du Mn dans les organes des animaux. *C. R.*, t. 154, p. 1450.
- — Sur la présence du Mn dans la série animale. *C. R.* t. 155, p. 82.
- — Sur la fixation temporaire et le mode d'élimination du Mn chez le Lapin, *C. R.*, t. 155, p. 1556.
- (1912-1913). *Idem*, reprod. *Annales Inst. Pasteur*, t. 26, p. 1013 et t. 27, p. 1 et p. 282-913; *Idem*, reprod. *Bull. Sc. Pharmacol.*, 19, p. 449; *Bull. Soc. Chim.*, 4^e s., 1912, pp. 665 et 857, et 1913, 13, p. 18.
- BERTRAND, G. et SAZERAC, R. (1913). Action favorable du Mn sur la ferm. acét., *C. R.*, t. 157, p. 149.
- — *Idem*. *Bull. Soc. Chim.*, t. 15, p. 627, et *Bull. Sc. Pharmacol.*, 21, Juin, p. 321, et *Annales Inst. Pasteur*, t. 29. Avril 1915.
- BERTRAND, G. (1920). De l'importance des inf. petits chim. dans l'alimentation, Conf. Soc. d'Hyg. aliment. *Bull.*, t. 8, n° 1, 1920.
- BETH, J. G. Mac (1917). Fixation de l'Ammon. dans les terrains semi-arides. *Journ. of Agric. Research*, V, 9, n° 5, pp. 144-155.
- BODIN E. (1905). Les Bactéries de l'air, de l'eau et du sol, 1 vol. *Encycl. scient. des Aides-mém.* Masson, Paris.
- BORDAS F. et BRUERE S. (1915). Action des ferments de l'urée. *C. R.* t. 161, p. 285, 6 Sept.
- BOUILHAC (1897). Sur la fixation de l'Azote. *C. R.* t. 123, p. 823.
- et GIUSTINIANI (1903). Sur une culture de Sarrasin en présence d'un mélange d'Algues et de Bactéries. *C. R.* t. 137, p. 1275.
- et GIUSTINIANI (1904). Sur les cultures de diverses plantes sup. en présence d'un mélange d'Algues et de Bact. *C. R.* t. 138, p. 293.
- BOULLANGER E. (1908). L'Assimilation de l'Azote. *Bull. Inst. Pasteur*, t. 6, p. 1, 49 et 97.
- (1912). Etudes expérim. sur les engrais catalyt. *Ann. Ins. Past.* t. 26, pp. 26, 456-466.
- BONNEWYN (1855). Sur la présence du Mn. *J. Phar. et Chimie*, (3) t. 27, p. 284.

- BOTTOMLEY W. B. (1909). Assimil. of Nitrogen. *Proc. Roy. Soc.* v. 81, p. 287.
- (1910). Idem. v. 82, p. 627.
- (1912). Assimil. of Nitrogen, Azotobacter. *Proc. Roy. Soc.* v. 85, p. 466.
- (1914). Exp. relat. Principes nutrit. accessoires des Pl. *Proc. of the Royal Soc.* v. 88, p. 237. Londres.
- (1914). Traitement bactérien de la tourbe. *Journ. of the Royal Soc. of Arts*, v. 62, N° 3199, p. 373. Londres. Mars.
- (1915). Les nodosités des racines de Ceanothus. *Ann. of Botany*, v. 29, N° 116, p. 605. Londres.
- (1915). Formation des composés humiques. *Biochem. J.* v. 9, N° 2, p. 260. Juin.
- (1917). A bacterial test for Plant Food. (Auximones). II, Some Effects of org. Growth Prom. (Auximones). *Proc. Royal Soc.* t. 89, pp. 102 et 487.
- (1920). The Effect of Nitrogen-fixing Organisms. *Proc. Royal Soc.* t. 91, p. 83-95. Janvier.
- BOUSSINGAULT (1838). Recherches chimiques sur les végétations. *Ann. Chim. et Phys.* 2^e s., t. 67, p. 5, et t. 69, p. 353.
- (1882). Le Mn à la surface des roches. *Ann. Chim. et Physique*, (5) t. 27, p. 289.
- (1886-91). Agronomie, chimie agricole et physiologie.
- BREAL (1888). Observation sur la fixation de l'azote. *C. R.* t. 107, p. 397.
- — Observ. sur les tubercules à Bactéries. *Ann. agr.* t. 14, p. 481.
- (1889). Fixation de l'Azote par les Légumineuses. *C. R.* t. 109, p. 670.
- — Expér. sur la culture des Légum. *Ann. agric.* t. 15, p. 529.
- (1892). Fix. de l'Azote gazeux pendant la végétation. *Ann. agric.* t. 18, p. 369.
- BREDEMANN (1908). Untersuch. über die Variation und den Stickstoffbindung Vermögen der Bac. asterosporus. *Centralbl.* 2^e Abt. v. 21.
- (1908). Clostridium Past. *Centralbl. Bakter.* 2^e Abt. v. 22, p. 41.
- (1909). Idem. v. 23, p. 385.
- BRENCHLEY, Miss W. E. (1910). The infl. of coppersulphate and manganese s. upon the Growth of Barley. *Ann. Botany*, v. 24, p. 571.
- (1914). Effect of manganese compounds. Inorg. Plant Poisons and Stimulants, p. 78-92. *Cambridge agr. monogr.*
- BRENNER W. (1914). Die Stickstoffnahrung der Schimmelpilze. *Centralblatt f. Bakter.* 2^e Abt. 40, N° 22, p. 155 et N° 25, p. 555-647.
- BROWN P. E. (1912). Bacteriological Studies of field soils. *Centralbl. f. Bakter.* 2^e Abt. v. 36, N° 11-13, p. 234. Sept.
- et MINGES G. A. (1916). Effect of some manganese salts. *Soil Science*, (2), p. 67-85.
- BUCHANAN (1876). Sur la présence du Mn. *Proc. Roy. Soc.* t. 24, p. 593.
- (1909). The Gum prod by Bac. radic. *Centr. Backt.* v. 22, p. 371.
- — The Bacteroids of Bac. radic. *Idem*, v. 23, p. 59.

- BUHLERT (1903). Unters. über die Artenheit der Knöllchenbakterien der Leguminosen. *Centralbl. Bakter.* 2^e Abt. t. 9, pp. 148, 226 et 273. Idem, p. 892.
- et FICHENDEY (1906). Zur Methodik der Bakter. Bodenuntersuch. *Centralbl. f. Bakter.* 2^e Abt. v. 16, p. 399.
- BUNGE (1891). Cours de Chimie biologique et pathol. Trad. fr. Jaquet, 1 vol. Paris, Carré, p. 26.
- BUNSEN R. (1866). Dosage du Mn. *Ann. d. Chemie u. Pharm.* (Leipzig). p. 291.
- BURGESS P. S. (1918). Peut-on prédire la fertilité d'un sol d'après des données biologiques? *Soil Science*, v. 6. p. 449.
- BRIGHT G. et CONN H. J. (1918). Sur le nombre réel de Bactéries dans le sol. *Abstr. of Bacter.*, v. 2, N° 1, Baltimore. *Bull. rens. agric.* Rome, Janv. 1919, p. 35.
- BURILL T. J. et HAUSEN R. (1917). La symbiose entre les bact. des nod. des Légum. et les racines des Plantes non-Légum. *Bull. Univ. Illinois, Agr. Exp. Station.* N° 202, p. 115. *Bull. rens. agric.* Rome, Mars 1919.
- BURIN DE BUSSON (1855). Sur l'existence du Mn dans le sang. *J. Phar. et Chim.* (3) t. 26 et t. 27, p. 284.
- BURRI R. (1904). Die Nutzbarmachung des Luftstickstoffes. *Schweiz. Zeitschr. f. Forstwesen.* t. 55.
- BUTUREANU V. C. (1917). Sur les Minéraux de Manganèse et de Fer du massif cristallin de Brosteni (Roumanie). *Bull. Soc. fr. de Minéralogie*, t. 40, Juillet-Déc.
- CAHN J. Ueber die Resorptions und Ausscheidungs Verhältnisse des Mangans in Organismus. *Arch. f. exper. Pathol. u. Pharm.* v. 18, p. 129-146.
- CALLUM, Mc. W. B. (1909). Plant Physiology and Pathology. Univ. Arizona. *Agr. Exp. Stat. Rept.* 20, p. 583-586.
- CAMPANI (1876). Sur la présence du Mn. *Gaz. Chim. ital.* p. 464.
- CAUDA A. (1916). Expériences sur le développem. de l'Azotobacter. *Le Stazioni sperim. agr. ital.* v. 49, fasc. 2, p. 125. Modena.
- CETTOLINI S. (1915). Exper. fum. vigne avec engr. catalyt. *Boll. quindic. Soc. degli Agric. Ital.* 20 an. N° 13, p. 431, Rome.
- CHARDET GASTON (1915). Chimisme des sols. *Rev. gén. Chim. p. et appliq.* 16 an., t. 18, N° 9, p. 137. Mai.
- CHAPTAL L. (1911). Le Chlorure de Mn dans le trait. vidanges. *Le progr. agric. et vitic.* 28 an., N° 25, Juin, p. 778.
- CHESTER (1903). Oligonitrophile Bodenbakterien. Ref. *Centralbl. f. Bakt.* 2 Abt. t. 10, p. 382.
- CHEVREUIL (1855). Rapport sur le mémoire de G. VILLE. *C. R. t.* 41, p. 757.
- CHITTENDEN F. J. (1915). The effect of manganese sulphate on the yield of turnips. *The Journ. of the Roy. Hort. Soc. London*, 41, p. 94. *Bull. ren. agr.* Rome, nov. 1915.
- CHRISTENSEN H. R. (1908). Ueber das Vorkommen und die Verbreitung des Azotobakt. *Centralbl. f. Bakter.* 2^e Abt. t. 17, p. 109.

- et LARSEN O. H. (1911). Untersuch. über Methoden zur Bestimmung des Kalksbedürfnisses des Bodens. *Centralbl. f. Bakter.* 2^e Abt. v. 29, N^o 12-14, p. 347.
- (1915). Studien über den Einfluss der Bodenbeschaffenheit auf das Bakterienleben. *Centralbl. f. Bakter.* 2^e Ab. v. 43, N^o 1-7, p. 1-166.
- (1916). Recherches de Bactéorologie agr. effect. au Danem. pend. 1904-1914. Communic. *Inst. intern. d'Agric. Rome. Bull. rens. agr.* Août.
- (1916). Versuche und Untersuch. betreffend verschied. Impfmittel für Leguminosen. *Centralbl. f. Bakter.* 2^e Abt. v. 46, N^o 11-16, p. 282. Sept.
- (1916). Méthodes empl. pour déterminer la réaction du sol. Ref. *Bull. rens. agr.* Rome, Nov. 1917.
- CLAUSEIN-HEIDE (1896). Exp. avec Mn. *Landw. Versuchst.* p. 1-58, cit. ALLEMAYER.
- CLAUSEN (1912). Mangan und Stimmung in Ackerboden, *Deutsche Landw. Presse*, Berlin, 4 Déc.
- COHN H. J. et BRIGHT J. W. (1919). Ammonif. of Manure in Soil. *J. of Agr. Research*, v. 16, N^o 12, p. 313. Mars.
- COHN H. J. (1915). Bacteria of frozen Soil. *Centralbl. f. Bakter.* 2^e Abt. v. 42, p. 510.
- CONTINO A. (1911). Sulla quantita di manganese in alcuni terreni italiani. *Le Stag. Sperim. agr. ital.* v. 49, p. 51, Modena.
- COOL Mc M. M. (1913). The action of cert. nutr. and non-nutr. bases on pl. *Cornell Univ. Agr. Exp. Stat. Mem.* 2, p. 113-216.
- CROCHETELLE J. (1913). Influence du sulfate de Manganèse sur la germ. *Journ. Agric. prat.* n. s. 26, p. 398.
- CRUM W. (1845). Dosage du Mn. *Ann. d. Chem. u. Pharm.* (Liebig) 35, p. 219.
- DAM, W. van (1907). Use of Manganese compounds as fertilizers. *Chem. weekbl.* 4, p. 391; abstr. in *Exp. sta. rec.* 19, p. 523. 1908.
- DEATRICK E. P. (1919). The effect of Mang. compounds on soils and pl. *Cornell Univ. Agr. Exp. Stat. Febr. Mem.* 19. Ithaca.
- DEGLI ATTI M. (1917). Rôle des oxydases dans l'amélioration des pl. *Ann. della R. Scuola Sup. di Agric. di Portici.* v. 14. Ref. *Bull. rens. agr.* Rome, Mai p. 729.
- DEHERAIN (1902). Chimie agricole, 2^e Ed. 1 vol. Masson.
- DEJARENKO (1902). Der Stickstoff des Humus. *Landw. Vers. St.* t. 56, p. 311.
- DELAGE YVES (1901). Sur la maturation cytopl. et sur le déterm. *C. R.* t. 133, p. 346.
- DELEZENNE C. (1919). Le Zinc const. cellul. de l'org. animal. *Thèse Sc.* Paris.
- DELORME E. (1911). Le Mn dans la fumure de l'Asperge. *L'Agr. prat. du Centre*, 24 Déc. p. 820.
- DEMOLON A. et BROUET G. (1914). Les éléments accessoires des Scories Thomas. *Journ. Agric. prat.* v. 138, p. 22. Paris, Janv.

- DEMOUSSY (1898). Absorption élective de quelques éléments minéraux par les plantes. *C. R.* t. 127, p. 970.
- DIEULAFAIT (1883). Le Manganèse dans les terrains dolomitiques. *C. R.* t. 96, p. 125. Idem, dans les eaux, p. 452 et 718.
- DONNEL MC et ROARK R. C. (1917). Présence du Mn dans les fleurs et les tiges du Pyrèthre insect. *J. of Agr. Res.* v. 11, p. 77, Washington. Ref. *Bull. rens. agr.* Rome, Mars 1918.
- DRAGENDORFF (1886). Toxicologie, sur le Mn, trad. Gautier, p. 664.
- DUCLAUX (1886). Sur la germination dans un sol exempt de microbes. *C. R.* p. 68.
- (1893). Distribution mat. org. et microbes. *Ann. Inst. Past.* p. 823.
- — Rôle agricole des microbes. *Rev. scientif.* t. 52, p. 834.
- (1894). Sur la fixation de l'Azote atm. *Ann. Inst. Past.* p. 728.
- (1899). Microbiologie, 4 vol. Masson.
- DUGGELI M. (1906). Der Speciesbegriff bei den Bakterien. *Verhandlungen der Schweiz. Naturforsch. Ges. in Luzern.*
- (1917). Beitrag zur Frage über die Bedeutung der freilebenden Stickstofffixier. Bodenbakterion. *Viert. Natur. Ges. Zürich*, 62 h. 1-2, p. 394. Ref. *Centralbl. f. Bioch. u. Biophys.* v. 21, h. 3, p. 166. Aug. 1919.
- DULUGEA, SYLVIE GANE (1914). Le Manganèse dans le sol de la Roumanie. *Thèse Sc.*, Paris.
- DVORAK J. (1912). Studien über die Stickstoffanhäufung in Boden. *Zeitschr. f. das Landw. Versuchsw. in Oester.* 15 an. p. 9, pp. 1077-1121. Vienne, Sept.
- DUSSERRE C. (1913). Résultats des expér. avec div. mat. fertilis. *Ann. agr. de la Suisse*, 14 an. 1 fasc., p. 445.
- (1914). Action d'engrais dits catalytiques. *Idem*, 2 fasc., p. 258.
- DZIERBICKI (1911). Beiträge zur Bodenbakteriologie. *Bull. Acad. Sc. Cracovie*, p. 21.
- EFFRONT J. (1909). Sur la ferment. ammoniacale. *C. R.* t. 148, p. 238.
- (1914). Les catalyseurs biochimiques. 4 vol.
- EHRENBERG P. et SCHULZE (1917). Fertilization with Manganese. *Journ. Landw.* 64, p. 37. Ref. *Chem. Abstr.* 11, p. 1872.
- EHRLICH F. (1916). Degradations des amines second. *Biochem. Zeitschr.* t. 75, p. 417-430. Juillet.
- ENGELS O. (1914). Infl. de la chaux et du carbon. de Ca sur les prop. physiques de div. espèces de sols. *Landw. Vers. St.* v. 83, fasc. 5 et 6, pp. 409-466. Berlin.
- FALLADA O. et GREISENEGGER (1915). Expér. fumure better. sucre avec Mn. *Oester. Zeitschr. f. Zuckerindustr. u. Landw.* 44 an. No 5, p. 379. Vienne.
- FEHLING H. v. (1882). Sur la présence du Mn. *Hand Chem.* v. 4, p. 245.
- FEILITZEN H. v. (1907). Kann man auf dem freien Felde einen günst. stimulierenden Einfluss auf die Entwick. der Kulturpfl. durch kleine Mengen Mangalsalze. *Journ. f. Landw.* 55, p. 289. Nov.

- FELLERS C. R. (1918). Rep. on the Examin. of Commerc. Cultures of Legum. Infecting Bacteria. *Soil Science*, v. 6, p. 53. Ref. *Bull. rens. agr.* Rome, Fév. 1919.
- (1919). *Idem.* v. 6, N° 2, p. 81-119.
- FELSINGER L. (1911). Stickstoffbindung und entbindung. *Zeitschr. f. Landw. Vers. St.* in Oester. 15 an. p. 1039.
- FISCHER H. (1905). Verhandlungen der Naturhist. Vereins der Preuss. Rheinlande, etc. 62 an. Bonn. p. 135.
- (1905). Ein Beitrag zur Kenntniss der Lebensbeding. v. St. Bakter. *Centralbl. f. Bakter.* 2^e Abt. t. 14, p. 33.
- (1906). Zweiter Beitrag... etc. *Idem.* t. 15, p. 235.
- (1909). Ueber die physiol. Wirkung v. Bodenauszügen. *Centralbl. f. Bakter.* 2^e Abt. t. 24, p. 62.
- (1916). Ueber qualit. u. quant. Leistungen Stickstoffsamm. Bakterien in Wasser. *Centralbl. f. Bakter.* 2^e Abt. t. 46, N° 11-16, p. 304. Janv.
- FLUCKIGER (1886). Sur la présence du Mn. *Pharm. Journ.* Tr. (3) t. 16, p. 621
- FORCHHAMMER (1906). Sur la présence du Mn. Gmelin-Kraut's *Handb. d. anorg. Chem.* III, 2 p. 219.
- FRAENKEL (1887). Untersuch. über das Vorkommen v. Mikroorg. in versch. Bodenschichten. *Zeitschr. f. Hygiene*, II, 3^e p. 121.
- FRANK A. B. (1879). Ueber die Parasiten in den Wurzelanschwellungen der Papillonaceen. *Bot. Zeit.* t. 37, p. 377.
- (1885). Ueber die auf Wurzelsymbiose beruh. Ernährung. *Ber. d. d. Bot. Ges.* t. III. p. 128.
- FRED E. B. (1913). A Physiol. Study of the Legume Bacteria. *Va. Agr. Ex. Sta. Ann. Rep.* 1911-12, p. 145-173.
- (1915). Effets des phosphates et des sulfates sur les Bact. du sol. *Science*, v. 42, N° 1079, p. 317.
- (1916). Action du sulfure de Carbone sur les organ. du sol. *Journ. of Agric. Research*, v. 6, N° 6, p. 1-19.
- et LOOMIS N. E. (1917). Influence of Hydrogen-ion concentr. of medium on the reprod. of Alfalfa Bacteria. *J. of. Bact.* v. 2, N° 6, p. 629. Nov.
- et DAVENPORT A. (1918). Influence of reaction on nitrogen-assimilating Bacteria. *J. of. Agric. Research.* v. 14, p. 317.
- (1919). The Grouwth of higher Plants in Soils free of microorganisms. *J. of Gen. Physiol.* t. 1, p. 623.
- et HAAS A. R. C. (1919). *Idem.* p. 631-638.
- FREUDENREICH E. (1903). Ueber Stickstoffbindende Bakterien. *Centralbl. f. Bakter.* 2^e Abt. t. 10, p. 514.
- FRITSCH J. Les Engrais, 2 vol. Paris, Laveur.
- FULMER H. L. Influence of carbonates of Mg and Ca on Bacteria. *J. of Agric. Research*, t. 12, p. 463-504.
- FUNCHESS M. J. (1919). Acid Soils and the toxicity of Manganese. *Soil Science*, 8, p. 69. Ref. *Chem. Abstr.* v. 14, N° 4, p. 443, 920.

- GAIN (1899). Influence des microbes du sol sur la végétation. *Rev. gen. Bot.*, t. II, p. 18.
- GAIN E. (1918). Précis de Chimie agricole, 1 vol. Paris, Baillière.
- GAINNEY P. L. (1917). The significance of nitrification as a factor in Soil fertility, in *Soil Science*, v. 3, N° 5, p. 399.
- (1918). Soil reaction and the Grouwth of Azotobacter, in *Jour. of Agric. Research* v. 14, N° 7, p. 265, Aug.
- (1919). Parallel formation of carbon-dioxyde, ammonia a. nitrate in Soil. *Soil Science*, 7, p. 293-311.
- GAROLA (1907). Rapp. sur les champs d'expér. d'Eure-et-Loir, br. (cit. *Rousset 1909 et Bartmann, 1910*).
- GAUBE (1897). Cours de Minéralogie biologique. 1 vol. Paris, Maloine.
- (1899). Idem, 2^e série.
- (1901). Idem, 3^e série.
- GARMAN et DIDLAKE M. (1916) Inocul. de 6 espèces de Bact. des nodos. aux princip. Légum. cultivées. *Kentuky Agr. Exp. St. Bull.* N° 184. p. 343. Ref. *Bull. rens. agr. Rome*, Mai.
- GAUTIER A. et DROUIN (1888). Recherches sur la fixation de l'Azote. *C. R.* t. 106, p. 754, 863, 944, 1098, 1232 et 1605.
- (1892). Cours de chimie biologique.
- (1915). Influence du Fluor sur la végétation. *C. R.* t. 160. p. 194.
- et CLAUSSMANN (1919). Idem, *C. R.* t. 168, p. 976 et t. 169, p. 115.
- GEORGEWITCH P. (1910). Morphologie des microbes des nodosités. *C. R. Soc. Biologie.* Paris, 28 oct.
- GERBER C. (1911). Action de div. comp. minér. sur la sacch. de l'empois d'amidon par les term. amylolyt. *C. R. Soc. Biol.* t. 70, N° 16 p. 724. Paris, mai.
- GERLACH et VOGEL (1901). Stickstoffansammelnde Bakterien. *Centralbl. f. Bakter.* 2 Abt. t. 8 p. 669.
- (1902-903). Weitere Versuche, etc.. *Idem*, t. 9, p. 817 et 881, et t. 10, p. 636.
- GERRETSEN F. C. (1915). Le pouvoir oxydant du sol. *Archief voor de Suikerindustrie in Nederlandsch-Indie*, 23 ann. fasc. 21 p. 233, mai. (Réf. *Bull. rens. agric. Rome*).
- GIBBS W. (1853). Dosage du Mn. *Ann. Chim. u. Pharm.* (Liebig). 86, p. 52.
- (1868). Idem, *Zeitschr. f. Anal. Chem.* 7, p. 101.
- GIDE Ch. (1913). Economie politique, 1 vol. 3^e Ed. Sirey.
- GILE P.-L. (1916). Chlorosis of pineapples induced by Manganèse, *Science*, n. s. 44, p. 855.
- GILTNER W. et LANGWORTHY V. (1915). Facteurs influençant la longévité des microorganismes du sol. *J. of Agr. Research*, v. 5, N° 20, p. 927, Washington. D. C.
- GIANNOSI I. (1915). Expériences sur les engrais catalytiques, *l'Italia agricola*, 52 an. N° 10, p. 455, oct. (Ref. *Bull. rens. agric. Rome*, déc. p. 1722.

- GIGLIOLI I. (1900). Exp. avec Mn. *Ann. de la R. Scuola Sup. d'Agric. in Portici*, p. 133. (cité Rousset, 1909 et Nottin 1912).
- (1908). Idem, *Conférence*, Faenza, 30 Agosto.
- GLENARD (1854). Sur la présence du Mn. *J. Pharm. et Chim.* (3) 2. p. 184.
- GMELIN-KRAUT (1881). Sur la présence du Mn., *Anorg. Chemie*, 3 Abt. Lfg. 7-8, p. 429.
- GORUP-BESANEZ (1880). Chimie physiolog. trad. Schlagdenhaufen, Paris Dunod, 2 vol.
- GÖSSL (1905). Expér. avec Mn., *Beiheft Bot. Centralbl.* (1), 18, p. 119-132.
- GRANDEAU L. (1879). Chimie et physiol. appliq. à l'Agric. et à la Sylv. Paris.
- (1897). Traité des mat. agricoles, 3 Ed. t. 1, p. 285.
- (1907). Sur la valeur fertilisante des sels de Mn. *J. Agr. pratique*, n. s. 14, N° 52, p. 808-810.
- GREAVES J. E. (1914). A Study of the bacterial Activities of virgin and cultivated Soils. *Centralbl. f. Bakter.* 2 Abt. t. 41, N° 11-17 juni.
- et ANDERSON H. P. (1915). The influence of Arsenic. *Centralbl. f. Bakter.* 2 Abt. t. 42, p. 244.
- J. E. (1916). The influence of Salts on the bacterial Activities of the Soil. *Soil Science*, (2), p. 443-480 nov.
- STEWART R. et HIRST C. T. (1917). Influence of Crop, Season and Water on the Bacterial Activities of the Soil. *J. of Agric. Research*, v. 9, N° 9, Washington, mai.
- J. E. (1918). Does Crop Rotation maintain the Fertility of the Soil? *The Scientific Monthly*, mai, p. 458.
- (1918). Azofication. *Soil Science*, v. 6. N° 3, sept.
- CARTER, E. C. et COLDTHORPE, H. C. (1919). Influence of Salts on the nitric-nitrogen accumulation in the Soil. *J. of Agric. Research*, v. 15, N° 4, janv. p. 107.
- et CARTER E. G. (1919). The Action of some common Soil. Amendem. *Soil Science*, v. 7, n° 2, Febr.
- GREEN, H.-H. (1914). Investigations into the nitrogen metabolism of Soil. *Centralbl. f. Bakter.* 2 Abt. 41, n° 18-23, p. 577.
- GREGOIRE, HENDRICK et CORPIAUX (1907). Le Manganèse en Agriculture. *Bull. Min. agric. Belgique* (cité Rousset, 1909 et Bartmann).
- GREGORIO, de ROCASOLANO, A. (1916). Engrais catalytiques, le Manganèse, comme catalyseur des réactions biochimiques. *Revista de la Real Academia de Ciencias de Madrid*, t. 14, n° 10, p. 681, Avril. (Ref. *Chem. Abstr.* 11, 1917.
- GREIG-SMITH, R. (1911). Les Rhizobiums dans le sol. *Nature*, v. 87, n° 2189, p. 507, London, Oct.
- GREISENEGGER et FALLADA (1915). Expér. fumure betteraves sucr. avec Mn. *Oester.-U; Zeitsch. f. Zuckerindustr. u. Landw.* 44^e an., n° 5, p. 379, Vienne. (Réf. *Bull. rens. agr. Rome*, n° 52, p. 82, Janv. 1916.)
- J.-K. (1917). Exp. fumure catalyt. betteraves sucr. *Oester. U. Zeitschr. f. Zuckerindustr. u. Landw.* Vienne, 46^e an., pl.

- ORIFFITHS (1892). Sur la composition de la Pinnaglobine. *C. R.*, t. 114. p. 840.
- (1900). Sur la composition des cendres de quelques pl. médicinales. *C. R.*, t. 131, p. 422.
- GRUZIT, O.-M. (1917). The Effect of some Acids and Alkalis on Soil Bacteria in the Soil solution. *Soil Science*, v. 3, n° 3, p. 289.
- GUERIN, G. (1897). Sur un composé organique, riche en Manganèse, retiré du tissu ligneux. *C. R.*, t. 125, p. 311.
- HAGEN, L. (1911). Untersuch. über norweg. Mucorin. II Naturw. Klasse, 1910, n° 4, p. 152, Christiania. (Réf. *Bull. rend. agric.*, Rome, Nov.-Déc. 1911, p. 2574.)
- HANNON (1848). Études sur le Mn. Bruxelles. *Presse med. belge*, n° 13.
- (1849). Idem. *J. Pharm. et Chim.* (3), p. 16, aussi *Gaz. méd.*, Paris, n° 38, et *Bull. gen. Thérap.*, Oct.
- HARGUE, Mc. J. S. (1914). Présence et signif. du Mn dans l'enveloppe de différ. graines. *J. of the Amer. Chem. Soc.*, t. 36, p. 2532, Déc.
- (1919). Le Manganèse des scories Thomas et ses effets sur le Blé. *J. of Ind. a. Eng. Chem.*, v. 11, n° 4, p. 332.
- HARNACK (1875). Sur l'action du Mn. *Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmacol.*, t. 3, p. 58.
- HEADDEN, W. P. (1914). L'Azotobacter et la nitrification. *Science*, v. 40, n° 1028, p. 379, Garrison.
- (1915). Le Manganèse dans le Froment. *J. of Agric. Res.*, v. 5, n° 8, p. 349, Washington.
- HEINRICH, J. O. (1916). Exp. d'inocul. de la Luzerne. *Agric. Gaz. of New South Wales*, v. 27, n° 5, p. 305, Mai, Sydney.
- HEINZE, B. (1904). Ueber die Bildung u. Wiederverarbeitung von Glykogen durch niedere pflanzliche Organismen. *Centralbl. f. Bakter.* 2 Abt., t. 12, p. 43, et 86 (t. 13).
- (1905). *Idem*, t. 14, pp. 9, 75, 161, 175.
- (1906). Ueber die Stickstoffassimil. *Landw. Jahrbücher*, t. 35.
- (1910). Weitere Versuche über die Stickstoffassimil. *Landw. Jahrb.*, t. 39, Ergänzungsab. 3, p. 325.
- HELLRIEGEL (1886). Ueber die Beziehungen zu der Stickstoffnahrung der Leguminosen. *Zeitschr. d. Ver. f. Rübenzucker Ind.*, p. 863.
- (1887). Beziehungen der Bakterien zu der Stickstoffern. der Legumin. *Forschr. Agrik. phys.*, t. 10, p. 63.
- et WILFARTH (1887). Ueber Stickstoffaufnahme der Pflanzen. *Tagebl. d. 60 Versamml. d. Naturf. u. Aerzte zu Wiesbaden*, p. 362.
- — (1889). Erfolgt die Assimil. des freien Stickstoffs durch die Legumin. unter Mitwirkung niederer Organ? *Ber. d. d. Bot. Ges.* t. 7, p. 138.
- HELLRIEGEL et WILFARTH (1888). « Untersuch. über die Stickstoffnahrung der Gramineen und Leguminosen », Beilagen. z. d. *Zei-*

- tschr. des Vereins f. d. Rübenzuckerindust.*, Trad. *Ann. Sc. agr.*, 7^e ann., t. 1, 1890, p. 84 et 189.
- HENRY, E. (1897). L'Azote et la végétation forestière. *Ann. Sc. agr.* 2^o s. t. 2, p. 359, et br. Nancy, Berger-Levr.
- (1903). Fixation d'Azote. *Ann. Sc. agr.*, v. 8, p. 313.
- (1909). Sur une nouvelle théorie de la captation de l'Azote. *Ann. Sc. agr.* (3), t. 1.
- HILLS (1903). Exp. avec Mn. *J. of the Roy. agric. Soc*, London, t. 64, p. 348.
- HILLS, T. L. (1918). Influence of Nitrates on Nitrogen-assimil. *Bacter J. of Agric. Res.*, v. 12, N^o 4, p. 183, Washington.
- HILTNER (1886). Ueber einige Wurzelanschwellungen, besonders diejenigen von Alnus und der Elaeagnaceen. *Unters. a. d. bot. Inst. Tübingen* (2), 1, etc.
- (1902). Ueber die Impfung der Legum. mit. Reinkulturen. *Deutsche landw. Presse*, p. 119.
- HILTNER et STORMER (1903). Neue Untersuch. über die Wurzelknöllchen der Legum. *Arb. a. d. biol. Abt. d. k. Ges. Amtes*, t. 3, p. 151-307.
- HOFFMANN et HAMMER (1910). Some factors concerned in the Fixation of Nitrogen by Azotobacter. *Centralbl. f. Bakter*, 2 Abt, t. 28, p. 1-27. *Ann. Rep. of the Agr. Exp. Station of the Univ. of Wisconsin*, p. 155, Madison, Wisc., 1911.
- HOFFMANN C. (1914). Influence of Soil Bacteria on Plant Growth. *Bull.* 240, *Wisconsin Agric. Exp. Station*, s. 19-21.
- HOPPE J. (1858). Sur l'action du Mn. *Deutsche Klinik*, N^o 33-40. p. 324.
- HOPPE-SEYLER (1863). Dosage du Mn. *J. prakt. Chemie*, 90, p. 303.
- HOUTERMANS, E. (1912). Ueber angebliche Beziehungen zwischen der Salpeter-säureassimilation und der Manganabscheidung in der Pflanze, K. Akad. Wiss. (Vienne). *Math. Naturw. kl. Sitzber*, 121, p. 801. (Ref. *Exp. sta. rec.*, 30, p. 30, 1914).
- HUDIG, J. (1912). Altérations du sol provoquées par la Fumure. *Verslagen van Lanbouwkund Onderzoekingén der Rijkslandb.*, N^o 12, p. 83, La Haye (Ref. *Bull. rens. agr.*, Rome, avril, 1913).
- HUTHINSON et MILLER (1911). The direct Assimilation of Inorganic a org. Forms of Nitrogen by higher Plants. *J. of Agr. Sc.* v. 4, p. 282-302, janv.
- HUTCHINSON et THAYSEN (1918). Sur la non persistance des toxines bact. du sol. *J. Agr. Sc.*, Cambridge, v. 9, n^o 1. p. 43.
- HUTCHINSON, B. (1918). Influence des restes de plantes sur la fix. d'Az. *J. of Agr. Sc.*, v. 9, fasc. 1, p. 92. (Ref. *Bull. rens. agr.* Rome, mars, 1919).
- IPPOLITO, G. (1914). Expériences de fumure avec du Carbonate de Manganèse, *Agric. moderna*, 20^e an., n^o 17, p. 259, Milan, Sept.
- JACOBITZ (1904). Die Assimil. der freien elementar. Stickstoffes. *Centralbl. f. Bakter*, 2^o Abt. t. 7, p. 783, 833, 876.

- JADIN et ASTRUC (1912). Détermin. quantit. du Manganèse dans le règne végétal, *C. R. Ac. Sc. Paris*, t. 155, p. 406.
- (1913). Idem, *C. R.*, t. 156, p. 2.023.
- (1913). Le Manganèse dans les eaux. *C. R.*, t. 157, p. 338.
- (1914). L'Arsenic et le Mang. dans quelques produits végétaux servant pour l'alimentation des animaux. *C. R.* 159, p. 268.
- (1916). Le Mn. dans quelques sources du massif alpin, pyrénéen, etc. *C. R.*, t. 162, p. 196, 393, 643.
- (1916). Quelques considérations sur la présence, la répartition et le rôle de l'Arsenic et du Mn. dans le règne végétal. *Rev. scientifique*, p. 589.
- JAVILLIER, M. (1908). Le Zinc chez les plantes. *Ann. Inst. Past.*, 22, p. 720.
- (1908). Présence et rôle du Zinc. *Thèse Sc. Paris*.
- (1911). Voir Bertrand G. et Javillier M. et 1912.
- JAMIESON, T. (1905-08). Utilisation of Nitrogen in air by Plants. Part. 1.3. *Agric. Research Assoc.*
- JODIDI, S. (1911). Nature chimique de l'Azote organique du sol. *Ann. Chemic. Soc.*, t. 33, p. 1226.
- (1914). La Chimie et l'Azote du sol. *Monit. Scientif.*, Janv. 1914.
- JOFFRE, J. (1895). Note sur l'Humus. *Bull. Soc. Chim.*, t. 13, p. 443.
- JOHNSON, MAXW. E. (1917). Manganese as a cause of the depression of the assimilation of iron by pineapple plants. *Journ. industr. and engin. Chem.*, 9, p. 47.
- JONES, D.-H. (1913). A morph. and cultur. Study of some Azotobacter. *Centralbl. f. Bakter.* 2^e Abt., t. 38, p. 14.
- (1914). Further Studies with some Azotobacter. *Science*, n. s 39, p. 765.
- KASERER, H. (1911). Zur Kenntniss des Mineralstoffbedarfs v. Azotobacter *Ber. d. D. Bot. Ges.*, t. 38, p. 208, et *Zeitschr. f. landw. Vers. in Oester.*, t. 14, p. 97.
- KASTLE, J. H. (1910). The oxydases and other oxygen-catalysts concerned in biological oxydations. U. S. Hyg. Labor. Public H. and Marine. *Hospital Serv. Bull.*, 59, p. 1-164.
- KATAYAMA, T. (1903-04). On the degree of stimulating action of Mn. and iron salts on barley. *Tokyo Imp. Univ. Coll Agr. Bull.*, t. 5-6.
- (1906-1908). Idem, t. 7, p. 91-93.
- KAYSER, E. et MARCHAND (1907). Influence des sels de Mn. sur la ferm. alcoolique. *C. R.*, t. 144, p. 574 et 714.
- — Influence des sels de Mn. sur les levures alcool. *C. R.*, t. 145, p. 343.
- KAYSER, E. (1910). Influence du nitrate de Mn. et d'autres nitrates sur la ferment. alcoolique. *C. R.*, t. 151, nov., p. 816.
- (1913). Microbiologie agricole, 2^e Ed. *Encycl. agric.*
- KAYSER et DEMOLON, A. (1913). Influence de la levure sur la constitution des eaux-de-vie. Rôle des sels de Mn à cet égard.

- KELLERMAN, F. K. (1911). Expér. de culture de Bactéries formant les nodosités des Légumineuses. *U. S. Dep. of Agric. Yearbook* for 1910, p. 213, Washington.
- KELLERMAN et SMITH, N. R. (1914). The absence of nitrate form. in cultures of Azotobacter. *Centralbl. f. Bakter.* 2^o Abt. 40, Nos 19-21, p. 479.
- KELLEY, W. P. (1912). The function and distribution of Manganese in Pl. and Soils. *Hawai Agr. Exp. St. Bul.*, 26, p. 1-56.
- — Action des carbonates de Ca. et de Mg. sur quelques transform. biologiques de l'Azote dans le sol. Univ. of California Public. *Agric. Sc.*, v. 1, N^o 3, p. 39.
 - (1914). The function of Manganese in Plants. *Bot. Gaz.*, v. 57, N^o 3, p. 211. Chicago, mars.
 - — Le rapport Chaux-Magnésie et les effets des carbonates de Chaux et de Mg. sur l'ammonisation, etc. *Centralbl. f. Bakter.* 2^o Abt. v. 42, Nos 17-18, p. 519 et Nos 21-22, p. 577. Jena, déc.
 - (1915). La décomposition biochimique des subs. azotées dans les sols. *Hawai Agric. Exp. St. Bul.*, N^o 39, 25 p. Washington, août.
- KLIMMER, M. et KRUGER, R. (1914). Sind die beiden verschied. Leguminosen gefund. Knöllchenbakterien artverschieden? *Centralbl. f. Bakter.* 2^o Abt. 40, p. 256.
- KOCH, A. et LAFAR. (1904). Handbuch der technischen Mykologie, t. 3.
- KOCH, A. (1909). Weitere Untersuch. über die Stickstoffanreicherung des Bodens. *Journ. f. Landw.*, t. 57, p. 269.
- (1910). Ueber Luftstickstoffbindung im Boden mit Hilfe von Zellulose als Energiequelle. *Centralbl. Bakter.* 2^o Abt. 27, p. 1.
- KOCH, G. (1914). Die Verwendung von Knöllchenbakterien d. Legumin. *Monatshefte f. Landw.*, 7, p. 24, Vienne, janv., fév.
- KOCH, C. P. (1918). Besoin en Potasse des Bact. fix. d'Azote. *Soil Sc.*, v. 5, N^o 3.
- KOCH, G. P. et BUTLER, J. R. (1918). Expérience concern. l'inoculation croisée des Lég. *Soil Science*, v. 6, N^o 5, p. 398, nov.
- (1919). Culture de la Digitale P. *Americ. J. of Pharmacy*, 91, p. 211, (Ref. *J. Pharm. et Chim*, 7, t. 15, N^o 3 p. 91, août 1919, et *Bull. rens. agr.*, oct., déc. 1919).
- KOSSOWITSCH (1894). Untersuchungen über die Frage ob die Algen freien Stickstoff fixieren. *Bot. Zeit.*, t. 52, p. 97.
- (1914). Zur Frage der Assim. des element. Stickstoffs durch Hefen und Schimmelpilze. *Biochem. Zeitschr.*, 64, p. 82.
- KOVESSI, FR. (1914). Assimilation de l'Azote atmosph. par les Plantes. *Rev. gén. de Botanique*, t. 25 bis, p. 405, Paris.
- KRAINSKI (1908). Azotobakter chr. und seine Wirkung im Boden. *Centralbl. f. Bakter.* 2^o Abt., t. 20, p. 725.
- KRUKENBERG (1879). Présence du Mn. *Unters. des Heidelberger physiol. Instituts*, 2 h. 3.

- KRZEMIENIEWSKI, S. (1907). Physiol. Untersuch. über Azotobakter chr. *Bull. Acad. Sc. Cracovie*, juillet.
- (1908). Idem. *Bull. Acad. Sc. Cracovie*, p. 929.
- Mme. H. (1910). De l'influence des constituants minéraux des sol. nutritives sur Azotobacter. *Bull. Acad. Sc. Cracovie*, p. 376-413.
- KUGLER (1838). Sur l'action du Mn., *Oester méd. Jahrbücher*, 16.
- LABERGERIE (1913). Fertilisants pour la vigne. *Rev. Viticult.*, t. 39, p. 33.
- LAMBLING (1892). Chimie des liquides et des tissus. *Encycl. Chim. Frémy*, p. 53.
- (1919). Précis de Biochimie, 2^e Ed.
- LASCHKEWITZ (1866). Sur l'action du Mn. *Med. Centralbl.*, 4, N^o 24, p. 369.
- LAUNAY, L. DE (1901). Géologie pratique, 1 vol., Colin, Paris.
- LECLERC (1872). Dosage de Mn. dans les sols et les végétaux. *C. R.*, t. 75, p. 1209.
- LECLERC DU SABLON (1911). Physiologie végétale et agricole, 1 vol., Paris.
- LECOMTE-DENIS, A. (1908). Le Manganèse, 1 vol., Dunod, Paris.
- (1909). Un métal d'avenir : le Manganèse.
- LEGENDRE, (1920). Alimentation-Ravitaillement, 1 vol., Masson, Paris.
- LEIDREITER (1910). Die Bedeutung der Manganverbindungen im Boden, etc. *Thèse*, Rostock.
- LEONCINI, G. (1910). Azione del biossido di manganese nella vinificazione, in rapporto all' acido tartarico. *Staz. Sper. agr. italian. Giorn. uff.*, 43, p. 33.
- (1914). Influence de quelques composés oxygénés de Mn. sur la nitrification. *Lè Staz. Sper. agr. ital.*, v. 47, p. 777.
- LEONCINI et PIERI, C. (1917). Recherches concern. l'action du bioxyde de Mn. sur des subst. organ. (Ref. *Bull. rens. agr. Rome*, nov., 1918.
- LINET, L. (1907). Le Lait, 1 vol., Paris, Gauthier-Villars.
- (1912). Sur les formes que le phosphore et le calcium affectent dans la Caséine du lait. *Rev. gén. du Lait*, v. 9, déc.
- MACÉ, E. (1912-13). Traité de Bactériologie, 2 vol., Paris, Baillière.
- MAASSEN et MULLER (1906). Zur Biologie der Knöllchen. Bakterien. *Mitt. K. Biol. Anst. f. Landw. u. Forstw.*, Heft 2, p. 22.
- MC CALLUM, W. (1909). Plant Physiology and Pathology. *Univ. Arizona, Agr. Exp. Sta. Rept.* 20, p. 583.
- MC COOL, M. M. (1913). The Action of certain nutrient and non-nutrient bases on Plant Growth. *Cornell Univ. Agr. Exp. Sta. Memoir* 2, p. 121.
- MAKRINOW, J. A. (1916). Fertilisation du sol par les Bactéries, Petro- (Ref. *Bull. rens. agr. Rome*, fév. 1917, p. 207).
- MAMELI, E. (1912). Influenza del Magnesio sopra la formazione della Chlorofilla. *Soc. Ital. Prog. Sci. Atti*, 5, p. 793. (Ref. *Botan. Centralbl.*, 122, p. 200, 1913).

- MAMELI et POLLACI, G. (1914). Note sur l'assimil. directe de l'Azote. *Ann. Sc. agr.* (4), p. 3, s. 123.
- MANN, G. (1906). Chemistry of the Proteids, 1 vol.
- MAQUENNE, L. et DEMOUSSY (1910). Toxicité de quelques sels à l'égard des feuilles vertes. *C. R.*, t. 151, p. 178.
- (1917). Influence des matières minérales sur la germination des Pois. *C. R.*, t. 165, p. 45.
- MACRHAL (1893). Sur la production de l'Ammoniaque dans le sol. *Bull. Acad. roy. Belgique*, t. 25, p. 727.
- (1894). The production of Ammonia in the Soil by Microbes. *Agric. Science*, 8, p. 574.
- (1901). Influence des sels minéraux nutritifs sur la production des nodosités chez le Pois. *C. R.*, t. 133, p. 1032.
- MARCHESSAUX (1848). Sur la présence du Mn. (cité par Riche). *J. Pharm. et Chim.* (4), t. 27, p. 542, 1878.
- MARTIN et WIRBEL (1919). Réactions chimiques du sol. *Ann. Chim. analit.*, 15 août, t. 1, N° 8, p. 246.
- MASONI, G. (1911). Saggio sull' azione del solfato di Manganese in rapp. alla vegetazione. *Staz. Sperim. agr. Ital. Org. uff.* 44-85.
- (1915). Nouv. exp. concern. l'action des composés de Mangan. Le *Staz. Sperim. agr. Ital.*, v. 48, fasc. 10-11, p. 822. Modena.
- (1916). La reazione alcalina provocata dagli acidi nelle terre. *Staz. Sper. agr Ital. org. uff.*, 49, p. 132.
- MAZÉ, P. (1897). La fixation de l'Azote par le Bac. des Légumineuses. *Ann. Inst. Pasteur*, t. 11, p. 44.
- (1898). Les microbes des nodosités des Légumineuses. *Ann. Inst. Pasteur*, t. 12, p. 1 et 128.
- (1899). Idem. *Ann. Inst. Pasteur*, t. 13, p. 145.
- (1899). Evolution du carbone et de l'azote, 1 vol., Paris, *Scientia*.
- (1913). Recherches de Physiologie végétale. *Ann. Inst. Pasteur*, v. 27, N° 8, p. 661 et N° 12, p. 1093.
- MAZÉ, RUOT et LEMOIGNE (1914). Idem. *Ann. Inst. Pasteur*, v. 28, p. 21, janv.
- MAZÉ, P. (1914). Note sur les chloroses des végétaux. *C. R. S. Biologie*, 66°, p. 539.
- (1915). Détermination des éléments minéraux rares nécessaires au développement du Maïs. *C. R. Ac. Sc.*, t. 160, p. 241, fév.
- (1915). Oxydation de l'Ammoniaque ou nitritif, au moyen des plantes. *C. R. Soc. Biologie*, t. 78, p. 198, mars.
- (1919). Nutrition des plantes. *Ann. Inst. Pasteur*, t. 33, p. 138, mars.
- MAZÉ, VILA et LEMOIGNE (1919). Transform. de la Cyanamide en urée par les microbes du sol. *C. R.*, t. 169, p. 924, nov.
- MAUMENÉ (1884). Sur l'existence du Mn. dans les vins. *C. R.*, t. 98, p. 845.

- (1884). Le Mn. dans les vins et prod. vég. et anim. *C. R.*, t. 98, p. 1056.
- (1884). Le Mn. dans les animaux et les plantes et son rôle dans la vie. *C. R.*, t. 98, p. 1416, et *Bull. Soc. Chim.* n. s. 42, p. 305.
- (1896). Sur l'acide borique et le Mn. *Bull. Soc. Chim.*, 15-16, p. 52.
- MÉLINE, J. (1919). Le salut par la Terre, 1 vol., Paris, Hachette.
- MELSSENS (1848). De l'absence du Cuivre et du Plomb dans le sang. *Ann. Chim. et Phys.*, 3^e s. 23, p. 358.
- MENOZZI, A. (1908). Action du Mn. *Agric. moderna*, 28 febr.
- (1916). Méthodes offic. d'Analyse. *Journ. Assoc. Off. Agr. Chem.*, t. 1, N^o 4, p. 5.
- MILLER, F. (1914). Ueber den Einfluss des Kalkes auf Bodenbakterien. *Zeitschr. f. Gärungsphysiol.*, v. 4, fasc. 3. p. 194, Berlin, avril.
- MILLER, C. E. (1918). Relation between biol. Activities in the Pres. of var. Salts. *J. of Agr. Res.*, v. 13, N^o 4, p. 213.
- MILLON (1848). De la présence normale de plusieurs métaux dans le sang. *C. R.*, t. 26, p. 41; et *Ann. Chim. Phys.* (3) 23, p. 372 et 508.
- MICHEELS, H. et DE HEEN, P. (1906). Note au sujet de l'action stimulante du Manganèse. *Acad. Roy. Belgique, Cl. Sci. Bul.*, p. 288.
- MIQUEL (1904). Fermentation ammoniacale. *Lafar, Tech. Mycologie*, t. 3.
- MIYAKE, R. (1917). Influence de la constitution sur la vitesse d'ammonif. des composés azotés. *Amer. Chem. Soc.*, t. 39, p. 2378.
- MOCKERIDGE, F. L., (1915). Matière org. du sol comme milieu de culture pour l'*Azotobacter*. *Biochem. Journ.*, v. 9, N^o 2, p. 272, Cambridge.
- (1917). Some Effects of org. Grouwth-promot. Substances (Auximones) on the Soil Org. *Proc. Roy. Soc.*, v. 89, p. 508.
- MOLER, TH. (1916). Beitrag zur Kenntniss d. Entbindung des durch *Azotob.* *Botan. Not.*, p. 163, (Ref. *Centralbl. f. Biochem. u. Biophys.*, v. 21, h. 6, p. 343, 1919.
- MOLINARI et LIGOT (1907). Expér. avec engrais mangan. *Bull. Min. Agr. Belgique* (cité Rousset, 1909).
- MOLLIARD M. (1915). L'Azote libre et les plantes supérieures, *C. R.* t. 160 p. 310, mars.
- MONTEMARTINI L. (1911). L'Azione eccitante del solfato di manganese. *Stať. Sper. agr. Ital. Org. uff.* 44, p. 564.
- MONTANARI C. (1914). Azione degli elementi oligodinamici sui batteri della nitrificazione I. *Stať. Sper. agr. Ital.* 47, p. 441.
- (1917). *Idem*, v. 50, fasc. 2, p. 69. Modena.
- MOORE G.-T. (1905). Soil Inoculation for Legumes. U. S. Dept. Agr. *Bur. Plant. Industr. Bull.* 71, p. 1-72.
- et ROBINSON T. R. (1905). Beneficial Bacteria for Legumin. Crops. *br.* in-8, Washington.
- MORGAN J. F. et GRUZIT O. M. (1916). Réaction of the Soil Solution

- as an Index of Biolog. Changes in the Soil. *J. Bacter.* v. 1, N° 1, p. 97.
- MORVEAU G. (1785). Opusculs chym. et phys. de M. Bergmann, 1-40, et 2, p. 207, Franklin Edit. Dijon, (*cité p. Bertrand G.* 905).
- MUNERATI O, MESSADROLI G. et ZAPPAROLI T. V. (1913-14). Influenza di alcune sostanze oligodinamiche e di altre poco usate sullo sviluppo della barbabietola da zucchero. *Staz. Sper. Agric. Ital. Org. uff.* v. 46, p. 486 et v. 47, p. 817, fasc. 11-12.
- MUNTER F. (1914). Ueber Stickstoffumsetzungem einiger Aktinonmyceten, *Centrabl. Bakter.* 2° Abt. t. 39, p. 561.
- MUNTZ A. et COUDON (1893). Ferment. ammoniac. de la terre, *C. R.* t. 116, p. 395.
- et LAINE E. (1906). Rôle de la mat. org. dans la nitrif, *C. R.* t. 142, p. 430.
- et GAUDECHON H. (1913). Le réveil de la terre. *An. Sc. Agr.* Juil.
- NAMBA (1908). Essais avec engrais mangan. *Jahresber. f. Agric.* p. 253.
- NAGAOKA M. (1903). Expér. avec Mn. *Bul. Coll. of Agric.* Tokyo Imp. Univ. Juin.
- (1906-08 On the stimul. action of Manganese upon rice, III, *Tokyo Imp. Univ. Bul. Col. Agric.* 7, p. 77.
- NELLER J. R. (1918). Studies on the correlation between the prod. of càr bon dioxide and the accumul. of ammonia by soil org. *Soil Science*, v. 5, N° 3, p. 225.
- NOYES A. et YODER L. (1918). Effets de l'anhy. carbon. sur le nombre de bacter, l'ammon. et la nitrif. *Abstr. of Bacter.* v. 2.
- et VOIGT E. (1918). Sur la prise d'échant. du sol. *Abstr. of Bact.* v. 2, N° 1, p. 3-4.
- et CONNER S.-D. (1919). Az. nitr., nitrif. et teneur en bacter. de 5 terrains acides. *J. of Agr. Res.* v. 16, N° 2, p. 27, Janv.
- OLARU, D. (1915). Action favorable du Mangan. sur la Bactérie des Légumineuses. *C. R.*, t. 160, p. 280, et *Bull. Soc. Chim.*, mars, p. 12 (4), t. 17, p. 129.
- OMELIANSKY, V. L. et SZEWEROWA, O. P. (1911). Die Pigmentbildung in Kulturen des Azotobacter chr., *Centralbl. Bakter.* 2° Abt. t. 29, p. 643.
- OMELIANSKY et SIEBER, N. O. (1913). Zur Frage nach den chem. Zusammensetzung der Bakterienkörper des Azotobakter chr. *Zeitschr. f. Physiol. chem.*, Déc., t. 88 (6), p. 445.
- OMELIANSKY, V. L. (1915). Sur les rapports entre la fixation de l'Azote et la consommation des matières organiques non azotées, par les Bactéries fixatrices d'Azote. *Arch. Sc. biol. de Petrograd*, v. 18, N° 4, p. 327.
- OMELIANSKY (1915). Fixation de l'Azote atmosph. au moyen des cultures mixtes. *Idem*, v. 18, N° 4, p. 338.
- OMELIANSKI et SOLUNSKOV, M. (1915). Sur la distribution des bacteries

- fixatrices d'Azote dans les sols russes. *Arch. Sc. biol. Petrograd*, v. 18, N° 5, p. 459.
- OMELIANSKY V. L. (1916). Sur la physiologie et la biologie des bactéries fixant l'Azote. *Arch. Sc. biol. Petrograd*, v. 19, N° 2, p. 162 et N° 3, p. 209.
- PARIS, G. (1906). Exp. avec Mn. *Giorn. Vitic. e Enolog.*, 14, Avellino.
- PASSERINI (1905). Expér. avec Mn. *Boll. Ist. agr. Scandici* (2), t. 6, p. 1-14.
- PEROTTI, R. (1906). Expér. avec sels de Mn. *Ann. Botan.*, p. 213 (cité *Boulanger, Ann. Inst. Past.*, 1908).
- (1907). Distribuzione dell' Azotobacterio in Italia. *Ref. Centralbl. Bakter.* 2° Abt., t. 17, p. 264.
- (1909). Sul Ciclo biochimico dell' Anidride fosforica nel terreno agrario. 231 p. Rome, (cité *Greaves, Action of some common Soil amendements*, 1919).
- PETERMANN, A. (1892-93). Contribution à la question de l'Azote. *Mémoires Acad. Roy. Belgique*.
- PETREQUIN (1849). Sur la présence du Mn. *Gaz. méd. Paris* (3), N° 4, p. 733 et *J. Pharm. et Chim.* (3), t. 16, p. 381.
- (1852). Idem. *Bull. gén. Therapeut.*, 42, p. 193 et *J. Pharm. et Ch.* (3) 21, p. 460.
- (1854). Idem. *Gaz. méd. Lyon*, 6, p. 265 et *J. Pharm. et Chim.*, 26, p. 420.
- PFEIFFER, TH. et BLANCK, E. (1912). Beitrag zur Frage über die Wirkung des Mangans auf das Pflanzen Wachstum. *Landw. Vers. St.*, 77, p. 33.
- PICHARD (1898). Contribution à la recherche du Manganèse dans les minéraux, les végétaux et les animaux. *C. R.*, t. 126, p. 550 et 1882.
- PILLAI, N. K. (1908). Untersuch. über den Einfluss der Düngung und anderen Faktoren auf die Fähigkeit der Mikroorganismen. *Thèse*, Leipzig.
- PIERI et PORTIER (1897). Présence d'une oxydase dans certains tissus des Mollusques acéphales. *Arch. Physiol. norm. et patholog.* 5 s., v. 9, p. 60-68.
- POLLACCI (1870). Sur la présence du Mn. *Revista scient.* 2, p. 75 et *J. Ph. et Chim.* (3), t. 11, p. 375.
- POLLACCI et MAMELI (1914). L'assimil. directe de l'Azote atm. libre par les végétaux. *Ann. Sc. agr.*, N° 3, p. 123.
- POLI, Dr POLO (1915). Essais de fumure en rizière avec engrais catalytiq. manganoux, faits en 1913-14, en Italie. *Il Giornale di Risi-coltura*, 5^e an., N° 1, p. 10, Novare, 15 janv.
- POPP, M. (1916). Expér. concernant l'emploi des scories manganésées. *Fühlings Landw. Zeit.* 65 an., Nos 15-16, p. 354. Stuttgart.
- PORTIER (1897). Les oxydases dans la série animale, leur rôle physiol. *Thèse médic.*, Paris, Steinhel.

- POTTER, R. S. et SNYDER, R. P. (1915). Détermination de l'ammoniaque dans les sols. *J. of Industr. and Engin. Chem.*, v. 7, N° 3, p. 221 (Ref. *Bull. rens. agr.*, Rome, mai, p. 703).
- POZZI-ESCOU. Les Diastases, 1 vol., Paris, Gauthier-Villars et Masson.
- PRIANICHNIKOV, D. N. (1916). Rôle de l'ammoniaque dans le métabolisme des substances azotées chez les plantes. *Inst. agr. Moscou*, t. 10, p. 1-24. (Ref. *Bull. rens. agr. Rome*, fév. 1917).
- PRINGSHEIM, H. (1906). Ueber ein Stickstoffassim. des Clostridium. *Centralbl. Bakter.* 2° Abt., t. 16, p. 795.
- (1909-10). Ueber die Verwendung von Cellulose als Energieq. zur Assimilation des Luftstickstoffes. *Idem*, t. 23, p. 300, et t. 26, p. 222.
- (1914). Zur Stickstoffassimil. in Gegenwart von Salpeter. *Centralbl. Bakter.* 2° Abt., t. 40, p. 21.
- Neue Untersuchung. über Bodenbakterien und die den Luftstickstoffassim. Bakter. *Medic. Klinik.*, p. 208.
- PRUCHA, M. J. (1915). Physiol. Studies of *Bac. radiculicola*. *N. Y. Cornell Agr. Exp. Sta. Mem.* 5, p. 83.
- PUGLIESE, Alfr. (1913). Biochemistry of Manganese. *Ist. incorag. Napoli, Atti*, 65, p. 289 (cité *Chem. abstr.* 9, p. 641).
- QUANTE (1912). Die Reizwirkung v. Mangan. *Deutsch Landw. Presse*, 16 oct.
- QUINTON, R. (1904). L'eau de mer milieu organique, 1 vol., Paris, Masson.
- QUINKE (1866). L'élimination du Mn. *Arch. f. Physiol.*, p. 150).
- RAHN (1912). L'activité bactérienne du sol en tant que fonction de quelques-unes de ses propriétés physiques. *Centralbl. Bakter.* 2° Abt., v. 35, N° 17-19, p. 429, jena, oct.
- (1913). *Idem.*, v. 38, N° 19-20, p. 484. Aug.
- RAULIN, J. (1870). Sur les conditions chimiques de la vie des org. inf. *C. R.*, t. 70, p. 634.
- (1870). Etudes chimiques sur la végétation. *Thèse, Sc.*, Paris.
- RAY, J. et PRADIER, G. (1909). Nitrate d'uranium et sulfate de manganèse, leur emploi avantageux en arboriculture fruitière. *J. agr. prat.*, n. s., t. 18, p. 311.
- REID, H. S. et BRUCE W. (1915). The Effect of some org. Soil constit. upon Nitrogen Fixation by *Azotobacter*. *Centralbl. f. Bakter.* 2° Abt., t. 43, p. 166.
- REINITZER, F. (1900). Ueber die Eignung der Humussubstanzen zur Ernährung von Pilyen. *Bot. Zeit.*, p. 59.
- REMY, TH. (1909). Untersuch. über die Stickstoffsammlungsvorgänge in ihrer Beziehung zum Bodenklima. *Centralbl. Bakter.*, t. 22, p. 561.
- RICCI, R. et BARBERA, G. (1915). Essais de fumure du Blé avec bioxyde de Manganèse. *Le Sta. Sper. agr. Ital.*, v. 48, p. 677. Mod. (Ref. *Bull. rens. agr. Rome*, déc., p. 1747).

- RICHE, A. (1877). Dosages de pet. quant. de Manganèse et recherches dans le sang, le lait et l'urine. *C. R.*, t. 85, p. 226.
- (1878). Idem. *Journ. Pharm. et Chim.* 27, p. 538.
- RICHET, CH. (1881). Sur l'action du Mang. *C. R.*, t. 93, p. 649.
- (1882). Idem. *C. R.*, t. 94, p. 742.
- (1883). Sur la présence du Mn. *C. R.*, t. 97, p. 1004.
- RIVIÈRE, G. et BAILHACHE, G. (1913). L'influence des subst. catalytiques sur les rendements des cultures. *J. Soc. Nat. Hort. Fr.*, v. 14, p. 782, Paris, Déc.
- RODIN. (1908). Essais engr. Mn. *Centralbl. f. Agrik. Chem.* p. 667, (cité Allemeyer).
- ROBERT, TH. (1915). Recherches sur le rôle physiol. du Calcium chez les végétaux. *Thèse, Sc.*, Paris, Laval, Barnéoud.
- ROBIN, A. (1905). Les ferments métalliques. *Rev. gén. Chim. pure et appl.*, t. 8, p. 19-20.
- ROBINSON, W. O. (1914). Composition minérale de quelques sols améric. *Bul. U. S. Dep. Agric.*, N° 122, Aug. Washington.
- (1919), avec JARDINER, R. F. et HOLMES, R. S. Le Manganèse soluble dans l'eau. *Science*, n. s., v. 4, N° 1296, p. 421. Oct. (Ref. *Bull. rens. agr.*, Rome, janv. 1920).
- ROBINSON, R. H. et TARTAR, H. V. (1917). The decomposition of protein substances, through the action of bacteria. *J. of biol. Chem.*, t. 30, N° 1, p. 135, mai.
- ROSE (1858) Sur la présence et le dosage du Mn. *Ann. Chim. Poggen-dorf* 105, p. 289.
- ROSSI, de (1907). Ueber die Microorgan. welche die Wurzelknöllchen der Leguminösen erzeugen. *Centralbl. Bakter.*, t. 18, p. 289.
- (1909). Studien über den Knollchen erzeugenden Microorgan. der Legum. *Ann. di Botanica*.
- ROTHENBACH ET HOFFMANN (1908). Exp. Mangan. sur ferm. acétiques. *Centralbl. f. Agrik.*, p. 862.
- ROTTGER, L. F., BERMAN, N. et W. S. STURGES (1918). Further Studies on bacter. nutrition. *J. of Bakter.*, t. 1, p. 15 (Ref. *Bull. Inst. Pasteur*, p. 81).
- ROUSSEL, J. (1911). Engrais chim. 1 vol., Paris, Pelliot et fils.
- ROUSSELLE, V. (1913). Engrais chim., 1 vol., Paris, Baillière.
- ROUSSET, H. (1909). Les engrais manganésés. *Ann. sc. agr.* (3) 4, p. 81.
- RUSSEL, E. J. (1905). Oxydation in Soils, and its connection with fertility. *J. Agric. Sc.*, v. 1, p. 261.
- RUSSEL et APPLEYARD, A. (1917). Influence des conditions du sol sur la décomposition de la mat. org. *J. of Agr. Sc.*, v. 8, p. 385, Cambridge, juin.
- RUSSEL, (E. J. (1920). Chimie agric. et physiol. végétale. *Les progrès de la Chimie* en 1918, trad. fr. Gauthier-Villars, Paris.
- SACHS (1865). Expér. avec sels de Mn. *Expér. Physiol.*, p. 144.
- (1868). Expér. avec sels de Mn. *Physiol. végét.*, édit. fr., Paris.
- (1874). Idem. (cité Bertrand G., 1905).

- SALOMONÉ, G. (1907). Manganese e lo sviluppo delle piante. *St. Sper. agr. Ital. Giorn. uff.*, 40, p. 97.
- SALTER, R. C. (1916). The Behavior of Legume Bacteria, in acid and alkaline Media. *Proc. Iowa. Ac. Sci.*, v. 23, p. 309.
- SAIDA (1902). Ueber die Assimilation freien Stickstoffes durch Schimmelpilze. *Bot. Centralbl.*, p. 565.
- SARTORY (1913). Sur le Manganèse. *Biologica*, N° 25 du 15 janv.
- SCALES, T. M. (1905). Relation entre la Chaux et la prod. d'Azote nitrique et d'Azote inorg. total dans le sol. *Science*, n. s., v. 13, p. 317.
- SCHEELÉ (1785). Mémoire de Chimie, Dijon (*cité Bertrand, G.*, 1905).
- SCHIAPARELLI et PERONI (1881). Sur la présence du Mn. *Berichte*, v. 14, p. 117 et *Gaz. chimica*, 10, p. 390.
- SCHLÆSSING et LAURENT (1892). — Recherches sur la fixation de l'Azote libre, par les plantes. *Ann. Inst. Pasteur*, 6, p. 65 et 824.
- SCHNEIDEWIND W., MEYER D. et MUNTER F. (1914). Untersuchungen über den Stickstoffhaushalt des Bodens. *Fühlings Landw. Zeitung*, 60 J. 22 h. p. 780. Stuttgart, Nov.
- SCHREINER O. et FAJLYER G. H. (1906). Colorimetric, turbidity and titration methods used in soil investigations. *U. S. Bur. Soils*, Bull. 31, p. 1-60.
- REID et SKINNER. Certains organ. constit. of soils in relation to soil fertility. *Bul. Bur. Soils*, N° 47. (*cit. Chardet 1914*).
 - et SHOREY E. C. (1909). The isolation of harmful org. subst. from soils. *U. S. Bur. Soils*, Bull. 53, 1-53.
 - REID H. S. (1909). The rôle of oxydation in soil fertility. *U. S. Bur. Soils*, Bull. 56, 1-52.
 - SULLIVAN M. X. et REID F. R. (1910). Studies in Soil oxydation. *U. S. Bur. Soils*, Bull. 73, 1-57.
 - et SKINNER. Nitrogenous Soil Constit. and their Bearing on Soil Fertility. *U. S. Bur. Soils*, Bull. 87.
- SCHULZE B. 1915. Beitrag zur Frage der Wirkung von Reizstoffen auf die pflanzenentwicklung. *Landw. Vers. St.* v. 87, p. 1.
- (1918). Idem, *Centralbl. Bakter.* t. 48, N° 16-19, juil.
- SEYEWITZ et TRAWITZ (1903). Sur le dosage du Mn, *Bull. Soc. Chim.* (3) 29, p. 871.
- SIRGH T. M. (1918). Toxicité des sels alcalins dans le sol. *Soil Sc.* v. 6, N° 6, p. 463, Baltimore.
- SHARP L. F. (1913). Comment se comportent les vieux sols au point de vue bactériologique. *The Plant World*, v. 16, N° 4, p. 101. Batimore. Avril.
- SIGMUND (1906-07). Expér. avec Manganèse. *Centralbl. f. Agrik.* p. 810 et p. 599-1907.
- SIROT M. et JORET G. (1914). Solubilité des divers éléments des scories. *J. Agric. prat.* 78 an. t. 1 N° 25, p. 78. Paris, Juin.

- SKINNER J. J. et SULLIVAN M. X. (1914). The action of Manganèse in Soils. *U. S. Dep. Agric. Bull.* 42, 1-32.
- et REID F. R. (1916). The action of Manganèse, under acid and neutral conditions. *U. S. Dep. Agr. Bull.* 441, 1-12.
- SMAGHI R. (1911). Influence du bioxyde de Mn. sur la Tomate. *Rivista di Agric. et Zootechnia*, anno 3, N° 1, p. 6-7.
- SORNAY P. (1912). La solubilité du Manganèse des sols à l'île Maurice, *Bull. Assoc. Chim. Sucrierie et Distill.* t. 30, p. 96. Paris, Septembre.
- SPRATT E. R. (1915). Les nodosités des racines des Cycadées. *Ann. of Botany*, v. 29, N° 116. Londres.
- SOHNGEN N. L. (1914). Umwandlungen von Manganverbindungen dem Einfluß mikrobiologischer Prozesse. *Centralbl. Bakter.* 2° Abt. 40, p. 545.
- STOKLASA J. (1906). Ueber die chemischen Vorgänge bei der Assimilation des element. Stickstoffes durch Azotobakter. *B. d. Bot. Gesellsch.* t. 24, p. 22 et
- (1908). Idem, *Centralbl. Bakter.* t. 21, p. 484.
- (1911). De l'importance physiolog. du Manganèse et de l'Al. dans la cellule végétale. *C. R.* t. 152, p. 1340.
- (1911) Catalytic fertilizers for sugar-beets. *Bl. Zucker rübenbau*, t. 18, N° 11, p. 193. (Ref. Exp. Sta. Rec. v. 26, p. 225, et *Chem. Ztg.* t. 35, N° 86. *Rep.* p. 361).
- (1911). Biochem. Kreislauf des Phosphat-ions, im Boden. *br.* Jena, G. Fischer.
- SEBOR J., ZDOBNICKY W., TYMICH F., HORAK O., NEMEC A. et CWACH J. (1918). Influence des ions Al. et Mn. sur la germination et sur le développement des Plantes. *Bioch. Zeitschr.* 1. 91, fasc. 3-4, p. 137. Berlin, oct.
- SUCHTING H. (1904). Kritische Studien über die Knöllchenbakterien. *Centralbl. Bakter.* 2° Abt. t. 11, N° 16-18, p. 496.
- SULLIVAN M.-X. et REID F.-R. (1911). Oxydation in Soil. *J. of Ind. and Eng. Chem.* v. 3 Janv. p. 25.
- (1912). Studies on Soils Catalysis. *U. S. Bur. Soil Bul.* 86, 1-31.
- et ROBINSON W. O. (1913). Manganèse as a fertilizer, *U. S. Bur. S. Circ.* 75, 1-3.
- TAKEUCHI T. (1909-13). On differences of susceptibility of Plants to Stimulation. Tokyo Imp. Univ. *J. Coll. Agr.* 1, p. 207.
- TARTAR H. V. et ROBINSON R. H. (1917). The decomposition of protein subst. through the action of bacteria. *J. of biolog. Chem.* t. 30, N° 1, p. 135, mai.
- THIELE R. (1905). Die Verarbeitung des atmosph. Stickstoffes durch Mikroorganismen. *Landw. Vers. St.* t. 63, p. 161.
- TOTTINGHAM W.-E. et BECK A.-J. (1916). Antagonism between Manganèse and Iron in the Growth of Wheat. *Plant World*, 19, p. 359.

- (1916). Effets du Mn. et du Fer, sur le développ. du Blé. (le même).
- TRILLAT A. (1903). Influences activantes ou paralysantes sur le Manganèse envisagé comme ferment métallique. *C. R.* t. 137 p. 922, nov.
- (1904). Idem, *C. R.* 11 janv. et 1^{er} févr. : Sur le rôle d'oxydases que peuvent jouer les sels manganéux en présence d'un colloïde.
- TRUOG E. (1916). Cause et nature de l'acidité du soll. *J. f. Physik. Chem.* v. 20, p. 457, (Ref. *Bull. ren. agr. Rome*, nov. p. 1696).
- UCHIYAMA, S. (1907). Influence of stimulating Compounds upon the Crops under different Conditions. *Imp. Cent. Agr. Exper. Sta. (Japan), Bul.* 1 : 37-79, et *Jahresbericht f. Agr. Chem.*, p. 228.
- ULRICH, K. (1917). Influence du Mang. sur la teneur en Azote des betteraves à sucre ; exp. en Allemagne. *Blatter f. Rüberbau.*, 24 an., N° 3, p. 31, Berlin, fév.
- VILLE, G. (1854). Sur l'absorption de l'Azote de l'air par les plantes. *C. R.*, t. 38, p. 705-723.
- (1890). La production végétale et les engrais chimiques. *Confér. agricoles*, 3 édit.
- VINCENT, V. (1916). Circulation du Manganèse dans les eaux naturelles. *C. R.*, t. 162, p. 259.
- VIOLLE, H. (1920). Les infiniments petits physiologiques. *Presse méd.*, 14 janv., p. 49.
- VOELCKER, J. A. (1904-06). Pot. culture experiments (Woburn). *Roy. Agr. Soc. England. Journ.*, 65, p. 306.
- VOGEL (1870). Sur la présence du Manganèse. *N. Rep. Pharm.*, t. 19, p. 423.
- VOGEL et GERLACH (1903). Sur l'*Azotobacter*. *Centralbl. Bakter*, t. 10, p. 636.
- VOGEL, J. (1905). Die Assimilation des freien element. Sticktoffes durch Mikroorganismen. *Centralbl. Bakter*, t. 15, p. 33, 174, 215.
- (1912). Ammoniak und Salpeter Assimilation durch Mikroorganismen. *Centralbl. Bakter*, t. 32, p. 169.
- (1912). Untersuchungen über das Kalkbedürfniss von *Azotobacter*. *Centralbl. Bakter*, t. 32, p. 411.
- VOGELER, H. (1909). Die Bindung des atmosph. Stickstoffes in Natur und Technik. *Centralbl. Bakter*, t. 22. N° 14-17.
- (1916). Action du Mn., du Fer et du Cuivre sur la croissance des Plantes. *Landw. Vers. St.*, 88, p. 159 (Ref. *J. of the Ch. Soc.*, june).
- VULLEMIN (1888). Les tubercules radic. des Légumineuses. *An. Sc. agr.*, 5.
- WAKSMAN, S. A. (1919). The importance of Mold Action in the Soil. *Soil Science*, v. 6, N° 2, p. 137.
- WAKSMAN, S. A. et CURTIS, (1918). The Occurrence of Actinomycetes in

- the Soil. *Soil Science*, v. 6, N° 4, p. 309. (Ref. *Bull. rens. agr.*, Rome, avril, 1919).
- WEIS f. et BORNEBUSCH C. H. (1914). Présence d'Azotobacter dans les forêts du Danemark et valeur des cultures d'Azotob. pour la détermination du besoin de Chaux dans les Sols boisés. *Det Forstlige Forsøgsvæsen*; v. 4, fasc. 4, p. 319. (Ref. *Bull. rens. agr. Rome*, Avril 1915, p. 577.
- WHITING A. L. (1915). A Biochem. Study of the Nitrogen in certain Legumes. III. *Agr. Exp. Sta. Bul.* 179, p. 467, mars.
- WIBMER (1831). Sur l'action du Mn. *Rep. d. Pharmacie*, t. 39, p. 77.
- WILCOX E. V. et KELLEY W. P. (1912). The Effect of Manganese on pineapple plants. Washington. *Bul. N° 28 Hawai Agr. Exp. Sta.*
- WINOGRADSKY (1893). Fixation de l'Azote gazeux par les microorganismes *C. R.* t. 116, p. 1385.
- (1894). Idem, *C. R.* t. 118, p. 353.
- (1895). Idem, *Archives Sc. Biol. St. Petersb.* (ed. fr.) t. 3, p. 297.
- (1902). Clostridium Past. *Centralbl. Bakter.* 2° Abt. t. 9, p. 43.107.
- WOJTKIEWICZ A. (1915). Beiträge zu bakteorologishen Bodenuntersuchungen. *Centralbl. Bakter.* 2° Abt. t. 42, p. 254. (Ref. *Bull. Inst. Past.* p. 394, 1916.
- WOODS C. R. (1899) The destruction of chlorophyll by oxidizing enzymes. *Centralbl. Bakter.* 5, p. 745.
- WRIGHT C. R. (1916). The influence of cert. org. materiels upon the transform. of soil nitrogen. *Centralbl. Bakter.* 2° Abt. t. 4, p. 74.
- WURZER (1830). Sur la présence du Mn. *Schweigger's J. d. Chem. phys.* 58, p. 481.
- ZIPPEL H. (1912). Beiträge zur Morph. und Biologie der Knollchenbakter. der Leguminosen. *Centralbl. Bakter.* 2° Abt. t. 33, p. 97.
-

TABLE DES MATIÈRES

Pages

INTRODUCTION : Composition élémentaire de la matière vivante. — Méthodes analytique, mixte et synthétique. — Éléments minéraux indispensables à la végétation. — Éléments plastiques, catalytiques, antitoxiques. — Doctrines sur la nutrition des plantes. — Loi de restitution. — Loi du minimum. — Loi des rapports physiologiques. — Rôle des engrais. — Engrais catalytiques complémentaires	1
---	---

PREMIÈRE PARTIE

Historique. Présence du Manganèse dans la nature	9
I. Monde minéral	9
II. Monde vivant	12
A) Études sur son action	12
B) Présence, dans : 1. Sang	13
2. Œufs, lait	14
3. Tissus, organes.	15
4. Sécrétions, excréments.	16
5. Végétaux	16
C) Oxydases — Rôle biologique du Manganèse — Laccase.	19
D) Le Mn comme engrais complémentaire. — Expériences antérieures sur son influence en cultures aqueuses, dans le sol : en pots ou champs.	24
Essais avec fumure manganique :	
Au Japon	25
En Italie.	27
En France.	31
En Russie.	36
En Angleterre.	36
En Belgique.	37
En Suède.	38
En Hollande.	38
En Bohême.	38
En Autriche.	39
En Allemagne.	40
En Suisse.	44
En Espagne.	45
En Amérique (E. U.).	45
Interprétation des résultats obtenus — L'action du Manganèse comme fertilisant.	47

DEUXIÈME PARTIE

L'action du Manganèse sur les microbes et les végétaux inférieurs. Microbes du sol. — Leur rôle dans la fertilité des terres. — Fixation de l'Azote atmosphérique. — Bactéries des nodosités des Légumineuses. — Bactéries des plantes non-Légumineuses. — Bactéries fixatrices d'Azote : Clostridium Pasteurian. — Azoto- bacter chroococcum. — Assimilation d'Azote par d'autres microorganismes. — Cycle de l'Azote. L'action du Mn. sur les végétaux inférieurs. — Expériences antérieures.	53
Expériences sur l'Aspergillus niger	66
Expériences sur les Ferments alcooliques	67
Action probable du Mn. sur la vinification.	67
Expériences sur les Ferments acétiques	67
— — Ferments amylytiques.	68
— — Azotofixateurs.	68
— — Ammonisants.	69
— sur la Nitrification.	70
Influence des processus microbiens sur les composés de Mn.	71

Expériences personnelles

1. Influence du sulfate de Mn. sur B. radicola.	73
2. — — sur l'Azotobacter chr.	77
3. — — sur le Clostridium Past.	84
4. — — sur les microbes ammonisants	87
Résumé des résultats obtenus. — Conclusions	91
BIBLIOGRAPHIE	95
TABLE DES MATIÈRES	121

2^{me} THÈSE

Propositions données par la Faculté

QUESTION DE BOTANIQUE :

Les Algues fixatrices d'Azote.

Vu et approuvé :

Paris, le 12 Juillet 1920

Le Doyen de la Faculté des Sciences

F. HOUSSAY

Vu et permis d'imprimer

Le Recteur de l'Académie de Paris

P. APPELL

IMP. M. FLINIKOWSKI
216, BOUL. RASPAIL
— PARIS - 14^e —
